

THESES

PRÉSENTÉES A LA

FACULTE DES SCIENCES DE L'UNIVERSITE DE LYON

POUR L'OBTENTION

DU GRADE DE DOCTEUR ES SCIENCES PHYSIQUES

par

PHAM HUU THANH

INGÉNIEUR E.N.S.C.T. — LICENCIÉ ÈS SCIENCES PHYSIQUES

Première Thèse

CONTRIBUTION A LA DÉTERMINATION DES DIAGRAMMES SOLIDE-LIQUIDE JUSQU'A 2100° C

Deuxième Thèse

PROPOSITIONS DONNEES PAR LA FACULTE

Soutenues le 3 juin 1965 devant la Commission d'examen

MM. M. PRETTRE

Président

C. EYRAUD

M. ROLIN

F. DAVOINE

} *Examineurs*

LYON

—
1965



Digitized by the Internet Archive
in 2026

CONTRIBUTION A LA DETERMINATION
DES DIAGRAMMES SOLIDE-LIQUIDE
JUSQU'A 2100°C

FACULTE DES SCIENCES DE L'UNIVERSITE DE LYON

Doyens honoraires

MM. LONGCHAMBON, MOUSSA, GAUTHIER Henri.

Professeurs honoraires

MM. LOCQUIN, de LARAMBERGUE, SOLLAUD, MENTZER, MOUSSA, JAFFARD,
EYRAUD Henri, DEJARDIN, VIRET.

Doyen

M. BRACONNIER.

Assesseurs

M. MESNARD.

M. BODIN.

Professeurs

MM.
LONGCHAMBON, *Minéralogie*.
PRETTRE, *Chimie industrielle*.
COURTY, *Chimie-Physique*.
KUHNER, *Botanique*.
MALECOT, *Mécanique rationnelle et appliquée*.
PARIS, *Chimie minérale*.
AUMERAS, *Chimie générale II*.
COLONGE, *Chimie organique*.
JANIN, *Physique générale*.
FLANDRIN, *Géologie appliquée*.
BERNARD, *Physique industrielle*.
DUFAY Jean, *Astronomie*.
NIGON, *Zoologie expérimentale*.
GAUTHIER Henri, *Géologie générale*.
WALTIER, *Zoologie*.
CHOPIN, *Chimie biologique*.
CUEILLERON, *Chimie*.
BRACONNIER, *Calcul différentiel et intégral*.
EYRAUD Charles, *Chimie-Physique appliquée*.

SARAZIN, *Physique nucléaire*.
BODIN, *Microbiologie et Mycologie*.
PERES, *Physiologie*.
MESNARD, *Electronique*.
GRANDMONTAGNE, *Physique*.
BOUTILLIER, *Minéralogie*.
LAFOUCRIERE, *Physique nucléaire théorique*.
DREUX, *Chimie organique*.
TEICHNER, *Chimie industrielle*.
PAVANS DE CECCATTY, *Zoologie*.
MERLIN, *Chimie analytique*.
DUFAY Maurice, *Physique de l'Atmosphère*.
PHILBERT, *Physique nucléaire*.
COHEN-ADAD, *Chimie*.
DAVID Louis, *Géologie générale*.
CHANEL, *Psychophysiologie*.
MAURY, *Méthodes Mathématiques de la Physique*.
DEPRAZ, *Physique nucléaire*.
GAUTHIER Jean, *Chimie*.
GAUME, *Physique expérimentale*.

Professeurs sans chaire

MM.
FERON, *Mathématiques*.
LAFORGUE, *Physique*.
LEGAY, *Zoologie expérimentale S.P.C.N.*

Uzan, *Physique S.P.C.N.*
CHENEVOY, *Géologie appliquée*.
GINET, *Zoologie*.
ASCH, *Physique*.



MICHEL Pierre, *Minéralogie*.
DUCET, *Biologie végétale*.
Mlle MAITROT, *Physique*.
GEVIN, *Géologie générale*.
PONASSE, *Mathématiques*.
d'INCAN, *Physique*.

LEFEBVRE, *Mathématiques*.
PERNET, *Mathématiques*.
CHERY, *Physique*.
BERGEON, *Physique C.S.U.*
Mlle GAUTHERON, *Chimie biologique*.

Maitres de Conférences

Mme ERICSON, *Physique générale*.
MM.
MARTEL, *Mécanique*.
MATHIEU, *Mécanique des Fluides*.
ERBEIA, *Physique*.
DESCOTES, *Chimie organique*.
PICARD Philippe, *Mathématiques*.
LEMOIGNE, *Botanique*.
DEMARCO, *Géologie générale*.
MICHEL Georges, *Biochimie*.
LEBRETON, *Biologie végétale*.

DAVID Jean, *Biologie animale*.
TOUSSET, *Chimie propédeutique*.
FELIVRAIS, *Physique Electricité*.
PICARD Claude, *Mathématiques*.
SCHMITT, *Physique M.P.C.*
LAURENT, *Chimie organique*.
ROT, *Mathématiques*.
BETHOUX, *Mathématiques T.M.P.*
Mlle CALAIS, *Mathématiques C.S.U.*
GUSAKOW, *Physique*.
Mlle THOMAS, *Chimie minérale*.

Maitre de Conférences adjoint

M. PIERRON, *Chimie*.

Conseiller Administratif

M. BURNET.

Secrétaire Principal Honoraire

M. ROUX.

N° d'ordre : 357

THESES

PRÉSENTÉES A LA

FACULTE DES SCIENCES DE L'UNIVERSITE DE LYON

POUR L'OBTENTION

DU GRADE DE DOCTEUR ES SCIENCES PHYSIQUES

par

PHAM HUU THANH

INGÉNIEUR E.N.S.C.T. — LICENCIÉ ÈS SCIENCES PHYSIQUES

Première Thèse

CONTRIBUTION A LA DÉTERMINATION DES DIAGRAMMES SOLIDE-LIQUIDE JUSQU'À 2100° C

Deuxième Thèse

PROPOSITIONS DONNEES PAR LA FACULTE

Soutenues le 3 juin 1965 devant la Commission d'examen

MM. M. PRETTRE

Président

C. EYRAUD

M. ROLIN

F. DAVOINE

} *Examineurs*

LYON

1965

A MONSIEUR LE PROFESSEUR MAURICE ROLIN

*en témoignage de ma respectueuse reconnaissance et de
mon profond attachement.*

A la mémoire de mes parents,
à ma femme et à ma famille,
avec toute mon affection.

Ce travail a été effectué dans les laboratoires du Département de Chimie de l'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon. Que Monsieur le Professeur Marcel Prettre, Membre Correspondant de l'Académie des Sciences, Directeur du Département, veuille bien que je lui exprime ici ma respectueuse gratitude pour s'être intéressé à mes progrès, et pour avoir accepté de présider le jury de ma thèse.

Que Monsieur le Professeur Charles Eyraud, Directeur du Département de Mécanique de l'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, et Monsieur le Professeur François Davoine veuillent bien, eux aussi, que je leur exprime les mêmes sentiments, pour avoir accepté d'examiner ce travail.

A Monsieur le Professeur Maurice Rolin, qui m'a proposé le sujet, et qui a dirigé mon travail, j'exprime ma profonde reconnaissance.

C'est grâce au concours de la Société d'Electrochimie, d'Electrometallurgie et des Aciéries Electriques d'Ugine que le but a pu être atteint. Je remercie bien vivement MM. J. Lamberton et C. Long de l'intérêt croissant qu'ils ont manifesté pour ma recherche, et Monsieur M. Rey de ses discussions qui m'ont été, chaque fois, profitables. Je suis enfin reconnaissant à Monsieur G. Sarazin de bien avoir voulu m'aider dans les études aux rayons X d'un certain nombre d'échantillons.

J'exprime mon vif sentiment de sympathie à mes camarades de laboratoire, dont la collaboration était efficace, et l'amitié profonde.

INTRODUCTION

La détermination des diagrammes de phases solide-liquide, qu'il s'agisse de métaux, d'oxydes, de sels, est d'une importance primordiale en métallurgie, et un effort considérable a été réalisé dans ce domaine depuis maintenant plus d'un siècle. Mais plus la température s'élève, plus les conditions deviennent difficiles, car on se heurte à des problèmes de plus en plus nombreux, en ce qui concerne le mode de chauffage, l'instrument thermométrique qui permette d'obtenir une précision satisfaisante, les matériaux résistant à la température et aux produits étudiés, etc...

Les auteurs ont donc été la plupart du temps contraints jusqu'ici, et cela d'autant plus que la température était élevée, d'utiliser des méthodes plus ou moins indirectes, dans des conditions plus ou moins définies, et sacrifiant à la précision. Il en résulte en particulier que la plupart du temps les résultats des différents auteurs ne sont pas concordants, ou ne sont que très partiels.

On sait que la seule méthode indiscutablement précise pour la détermination des liquidus est celle de l'enregistrement des courbes de refroidissement (analyse thermique), dans la mesure où les nécessités expérimentales peuvent être respectées. Jusqu'ici elle a pu donner des résultats au degré près jusqu'à des températures d'au moins 1100° C, chaque fois que les produits ne sont pas volatils, ou qu'ils ne réagissent pas avec les creusets ou l'atmosphère les surmontant.

La technologie des matériaux, de même que celle des couples thermoélectriques, s'étant beaucoup développée depuis quelques années, on pouvait songer à appliquer la méthode des courbes de refroidissement jusqu'à des températures de l'ordre de 2000° C, en conservant une précision de l'ordre du degré, et c'est l'objet de ce travail. Le but était plus précisément la construction d'un dispositif adapté aux diagrammes d'oxydes, en complétant les données de la littérature, qui n'ont trait la plupart du temps qu'aux équilibres entre phases solides, par la détermination des liquidus.

Dans une première partie, introductive, nous préciserons, en analysant la méthode des courbes de refroidissement qui a fait ses preuves jusque 1100° C, les conditions qu'il convient d'adopter pour déter-

miner un liquidus au degré près. Puis nous rappellerons les méthodes diverses qui ont été utilisées au-dessus de 1100°C , et nous donnerons un aperçu des résultats obtenus, qui mettra en évidence la nécessité d'élargir le domaine de température sur lequel la méthode des courbes de refroidissement est applicable.

La deuxième partie sera consacrée à la description de notre appareillage et au mode opératoire. Le point particulier de la mesure des températures, à l'aide du thermocouple tungstène-rhénium, fera l'objet de la troisième partie.

Enfin, la quatrième partie aura pour objet la description de trois diagrammes binaires, en illustration des possibilités apportées par la méthode. Ce sont les diagrammes : alumine - aluminat de sodium, alumine - aluminat de calcium et alumine - aluminat de lanthane. La détermination de leurs liquidus a été limitée aux portions situées en-dessous de 2100°C , et aux portions correspondant à une stabilité suffisante des produits.

PREMIERE PARTIE

CHAPITRE I

I. — ÉTUDE DES CONDITIONS A RÉALISER POUR L'OBTENTION D'UN LIQUIDUS AU DEGRÉ PRÈS PAR LA MÉTHODE DES COURBES DE REFFROIDISSEMENT

La précision d'un liquidus, déterminé par la méthode d'enregistrement des courbes de refroidissement, dépend d'abord de la sensibilité et de la reproductibilité de l'instrument thermométrique. A cet égard le pyromètre optique, par exemple, n'est satisfaisant que dans des conditions bien précises, basées sur une théorie souvent délicate à appliquer. D'autant plus qu'on recherche la possibilité d'enregistrement, c'est le couple thermoélectrique qui est préférable. Cette question fera plus particulièrement l'objet de la troisième partie.

Mais la disponibilité d'un couple thermoélectrique satisfaisant n'est pas la seule condition. Il faut encore que l'équilibre thermique entre le couple thermoélectrique et la substance soumise au refroidissement soit à chaque instant réalisé. De même, l'équilibre thermodynamique entre les phases en présence doit être, lui aussi, assuré à chaque instant.

On peut considérer que les mélanges d'oxydes fondus auxquels nous nous intéresserons surtout, ont une nature beaucoup plus comparable à celle de sels tels que les halogénures qu'à celle de métaux. Nous pouvons donc nous référer, pour l'examen des conditions de détermination des liquidus, au travail effectué par M. Rolin (1), puis par M. Rolin et M. Bernard (2), sur les diagrammes binaires, ternaires, et quaternaires, à base de cryolithe, de fluorure d'aluminium, de fluorure de calcium et d'alumine. La précision obtenue par ces auteurs est le degré.

Il apparaît que les conditions fondamentales sont les suivantes :

1. — Pour rendre négligeables les pertes calorifiques le long des fils du thermocouple, qui tendrait à indiquer une valeur de température

plus basse que la valeur réelle, le rapport du diamètre de la gaine protectrice du couple, métallique dans le cas présent, à la profondeur d'immersion du couple ne doit pas dépasser 1/10.

Les paliers de solidification d'un corps pur ou d'un mélange eutectique sont alors très horizontaux, dans la mesure où la surfusion éventuelle n'est pas trop importante. On remarque d'ailleurs que cette condition avait déjà été indiquée par G. Ribault (3).

2. — L'équilibre thermodynamique entre les phases solides et liquides en présence, qui, en général, se réalise facilement, au contraire du cas des phases solides seules, est assuré par une vitesse de refroidissement suffisamment faible. Généralement, il n'est pas nécessaire de descendre en dessous de 3 à 5° C par minute. L'expérience montre que, dans ces conditions, quelle que soit la vitesse de refroidissement en dessous de 5° C par minute, les points de liquidus sont très reproductibles. Mais au-dessus de cette valeur, non seulement l'équilibre thermodynamique risque de mal s'établir, mais aussi l'équilibre de température, à cause de l'inertie thermique du protégé-couple.

3. — Pour s'assurer de l'équilibre thermique, il est aussi nécessaire d'effectuer une agitation suffisante du bain. Cette agitation peut être commodément réalisée mécaniquement, à l'aide d'une spirale métallique animée d'un mouvement vertical de va et vient. On prend soin qu'en position haute la spirale n'émerge pas du bain, pour éviter les projections. L'efficacité de l'agitation se vérifie par la continuité des courbes de refroidissement obtenues.

4. — A température élevée, la majorité des matériaux deviennent conducteurs, et il est nécessaire d'assurer un bon isolement entre le creuset dans lequel est placé le mélange à étudier, et le corps de chauffe du four. On a d'autre part intérêt à chauffer le four sous la tension la plus faible possible, et c'est pourquoi la résistance de chauffage, dans le cas des fluorures étudiés par M. Rolin, est constituée d'une large bande de kanthal fonctionnant sous une tension maximale de 20 volts. Dans ces conditions, aucune f.é.m. parasite n'est décelée, ce qui est facilement vérifiable d'ailleurs en coupant momentanément le courant de chauffage.

5. — La masse de bain à adopter est déterminée d'abord en tenant compte du fait que la profondeur d'immersion du couple doit être au moins égale à 10 fois le diamètre du protégé couple. Par contre, le diamètre suffisant est celui à l'intérieur duquel la spirale d'agitation circule librement. Ainsi, pour les mélanges à base de cryolithe, la masse minimale nécessaire était de l'ordre de 100 g.

Mais, bien que la masse de bain soit indifférente à partir de cette valeur minimale, on s'efforce de la maintenir toujours constante, pour pouvoir comparer entre elles les longueurs de paliers de solidification eutectique, et pouvoir tracer les diagrammes de Tammann.

Les conditions précédentes sont schématisées par la figure 1. Etant donné que des couples thermoélectriques satisfaisants (W pur — WRe

26 %, ou mieux WRe 5 % — WRe 26 %) sont disponibles à l'heure actuelle, ce sont ces conditions que nous avons cherché à réaliser pour la détermination jusqu'à 2100° C des diagrammes de phase des mélanges d'oxydes.

Cette limite en température était fixée par le fait que ce sont les diagrammes binaires à base d'alumine, dont le point de fusion est 2050° C, que nous nous étions donnés comme objectif. Mais les possibilités de la méthode ne sont certainement pas encore atteintes. Il suffirait déjà d'augmenter la puissance du four.

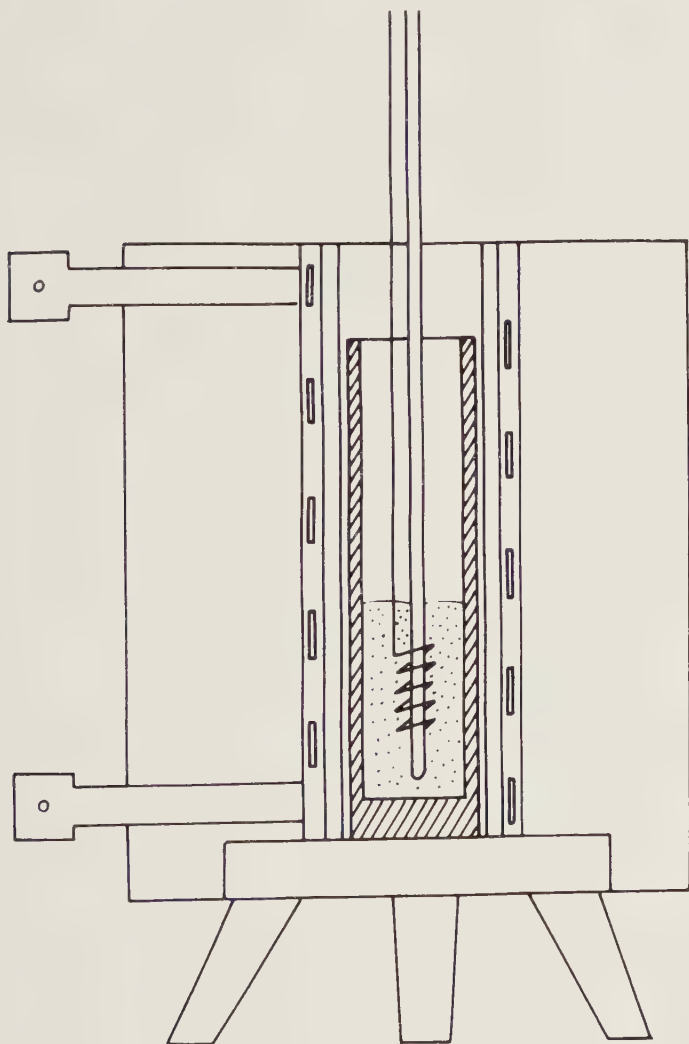


Figure 1. — Appareil d'analyse thermique de M. Rolin

II. — ETAT ACTUEL DE LA DÉTERMINATION DES DIAGRAMMES AU-DESSUS DE 1100° C.

Ces dernières années ont paru plusieurs ouvrages compilant les références et les figures relatives aux diagrammes de métaux, de sels et d'oxydes (4, 5, et 6). Ces ouvrages sont assez complets, comme a pu nous le confirmer la bibliographie plus particulière que nous avons faite sur les trois diagrammes alumine — aluminat de sodium, alumine — aluminat de calcium, alumine — oxyde de lanthane dont l'étude constitue les premières applications du présent travail. Il apparaît alors comme certain que pratiquement aucun liquidus de diagrammes de sels ou d'oxydes n'a été déterminé jusqu'ici par la méthode des courbes de refroidissement (les exceptions seront rappelées plus loin). En tout cas, aucun de ces liquidus n'a été déterminé dans les conditions qui ont été définies dans la partie I précédente.

Tous les liquidus publiés jusqu'ici au-dessus de 1600° C sont, soit une première approximation, soit extrapolés, soit incomplets. Il nous a par conséquent semblé intéressant de faire le point de cette question, en examinant les différentes méthodes, pour la plupart indirectes, qui ont été utilisées jusqu'ici.

Il faudra cependant excepter le domaine de température situé en dessous de 1600° C, qui est celui dans lequel le couple platine-platine rhodié est utilisable. Mais les diagrammes déterminés dans ce domaine de température sont surtout ceux des métaux, car la plupart des métaux courants fondent en dessous de 1600° C. Ainsi Gayler (7) a établi les diagrammes fer-manganèse à l'aide d'un four à résistance en atmosphère d'argon et d'un couple platine-platine rhodié plongeant directement dans le bain ou logé dans un passage aménagé au fond du creuset. On remarque cependant que dans cette deuxième disposition, le couple n'est pas en équilibre de température avec le bain, mais avec le creuset.

Souvent des difficultés apparaissent. Ainsi, les alliages chrome-manganèse ne sont pas stables, à cause de la volatilisation importante du manganèse. On est alors obligé d'opérer en récipient étanche.

Malgré ces difficultés, Carlile, Christian et Hume-Rothery (8) parviennent à une meilleure homogénéisation du mélange en agitant le bain à l'aide d'un tube d'alumine, et en effectuant une fusion préalable dans un four à induction, bien que cette fusion préalable soit une source d'erreur supplémentaire.

Teitel et Cohen (9) utilisaient un four à vide dont l'élément chauffant était un tube de molybdène. Le programme de chauffage peut être soigneusement contrôlé, comme chaque fois qu'on utilise le chauffage par résistance, et les auteurs déterminaient ainsi le diagramme fer-béryllium, le creuset étant en oxyde de béryllium.

Adcock (10), quant à lui, utilisait un four à vide, mais chauffé par

induction. Pour les alliages fer-carbone, il obtenait ainsi les courbes de refroidissement jusque 1657° C.

Au-dessus de 1600° C, domaine de température dans lequel les couples thermoélectriques ne sont disponibles que depuis peu d'années, les méthodes ont été surtout indirectes. L'instrument thermométrique le plus souvent utilisé était le pyromètre optique à disparition de filament. C'est ainsi que Jenkins et Gayler (11) ont opéré, et de même Adcock pour le tracé du diagramme chrome-fer dans un four à induction sous vide, les mélanges étant fondus en creuset d'alumine. Carlile, Christian et Hume — Rothery (12) déterminaient aussi, à l'aide du pyromètre optique, le diagramme chrome-manganèse dans un four à atmosphère d'hydrogène purifié ou d'argon. L'erreur sur les températures était estimée à 10° C jusque 1950° C, et cette erreur est due à l'absorption du rayonnement, par le mélange lui-même ou par les vapeurs dans les parties froides du tube de visée.

Muller (13) a étudié les liquidus des alliages à base de platine jusque 2400° C. Il mesurait la température absolue en enregistrant l'intensité d'une radiation particulière à l'aide d'une cellule photo-électrique. Le pyromètre était étalonné à l'aide de métaux dont le pouvoir émissif est le même que celui du platine, et dont les points de fusion sont bien connus. Dans ce cas, la précision dépend non seulement de la sensibilité de la cellule, mais encore de l'émissivité des métaux ou des alliages choisis pour l'étalonnage. La précision dépend aussi, et surtout, de la formation d'oxydes ou de scories à la surface des mélanges.

Schramm, Gordon et Kaufmann (14) ont étudié le liquidus du système uranium — tungstène jusque 2400° C, et le liquidus du système uranium — tantale jusque 2000° C, en utilisant des méthodes très particulières, mais qui ne semblent pas être généralisables.

En ce qui concerne les sels et les oxydes fondant à haute température, les méthodes ont essentiellement consisté en une observation visuelle de la fusion d'un mélange solide, ou en l'examen microscopique des phases après trempe réalisée après un temps suffisant pour l'obtention de l'équilibre. C'est ainsi que Shepherd et Rankin (15) ont étudié le système binaire de l'alumine et de la silice, de la chaux et de la magnésie. Le point de fusion était obtenu en observant à l'œil nu la tête d'un clou de platine ou d'iridium enfoncé dans le mélange. Lorsque le mélange et le clou sont à la même température, ce qui est le cas au cours du chauffage, le clou n'est pas visible. Mais au point de fusion, la température du clou s'élève plus vite que celle du mélange, et la tête réapparaît.

Un progrès fut réalisé en 1928 par Wartenberg, Linde, Jung et Werth (16 et 17). Les mélanges d'oxydes qu'ils étudiaient, étaient d'abord déposés sur un bâtonnet de zircone, puis fondus dans un tube lui-même en zircone, chauffé par un chalumeau. Les auteurs repéraient la température à laquelle se formaient les premières gouttelettes, à l'aide d'un micropyromètre préalablement étalonné aux points

de fusion du platine blanc (1560° C) et du molybdène (2600° C). La précision qu'ils indiquent est de $\pm 10^\circ$ en dessous de 2000° C, et $\pm 20^\circ$ au-dessus. Le résultat ne peut cependant être considéré que comme approximatif, car les causes d'erreur sont nombreuses.

Comme variante à cette méthode, on peut signaler celle du point de chute, utilisée par Beljankin, Lapin et Toropov (18).

En conclusion, au-dessus de 1600° C, les diagrammes n'ont surtout été étudiés que par la méthode de trempe et d'examen des phases au microscope ou aux rayons X. Les résultats ne concernent donc sensiblement que l'équilibre entre phases solides, et peu de données en résultent sur le liquidus. Or le liquidus est un point de repère essentiel, même pour l'étude des phases solides.

Quelques liquidus ont été cependant directement déterminés jusqu'ici par analyse thermique, mais pas dans les conditions qui ont été décrites dans la partie I. Ainsi, le couple thermoélectrique tungstène-molybdène a été utilisé par Greenway, Johnstone et Marion K. Mc Quillan (19) jusque 1845° C, pour l'étude du liquidus chrome-manganèse à l'aide d'un four à induction sous atmosphère d'hydrogène purifié. Le thermocouple était étalonné en dessous de 1700° C par comparaison avec le thermocouple platine-platine rhodié, et, au-dessus, jusque 2100° C, par pyrométrie optique. Les creusets et les protège-couples étaient, soit en alumine, soit en magnésie, soit en oxyde de béryllium. La charge du creuset était de 30 g.

Le même couple tungstène — molybdène a été utilisé en 1955 par Wisnyi (20) pour l'étude du liquidus dans la portion riche en alumine, jusque 2100° C, du système chaux-alumine. Cet auteur opère sous vide, dans un four à induction, en réalisant un chauffage et un refroidissement linéaires, à l'aide d'un système de régulation automatique. Les mélanges étaient fondus en capsule de molybdène fritté de 12,7 à 15,8 mm de diamètre, et de 25 à 35 mm de hauteur. Les erreurs provenaient essentiellement du manque de fidélité du couple tungstène-molybdène, phénomène qui est essentiellement dû au grossissement des cristaux dans les fils du thermocouple, d'où une concentration locale des impuretés. D'autre part, l'auteur ne pouvait utiliser le même thermocouple qu'une fois, celui-ci restant bloqué dans le mélange cristallisé. Enfin, la masse de mélange utilisée n'était que de 10 g, et aucun système d'agitation n'était prévu.

Une méthode comparable a été enfin mise en œuvre en 1961 par Budnikov et Treswjatski (21), qui étudiaient les systèmes oxyde de béryllium-oxyde d'uranium, alumine-oxyde d'uranium et magnésio-oxyde d'uranium. Le couple tungstène-molybdène était utilisé jusque 2400° C. Le four était du type Tammann sous atmosphère d'hydrogène, d'argon ou d'azote. Les dimensions de ce four étaient très réduites, et, pour cette raison, le poids de mélange d'oxydes fondus ne pouvait pas dépasser 1 à 1,5 g. La particularité du montage était que le couple était soudé au fond d'une capsule de molybdène de 10 à 12 mm de diamètre et de 3,5 mm de profondeur. Il devait être changé après

chaque expérience. De plus, il n'était pas isolé. Il est à noter que les températures de fusion admises par ces auteurs, en vue de l'étalonnage du thermocouple, étaient les suivantes :

MgAl_2O_4	$2135 \pm 25^\circ \text{ C}$
Al_2O_3	$2050 \pm 10^\circ \text{ C}$
$3 \text{ Al}_2\text{O}_3, 2 \text{ SiO}_2$	$1900 \pm 10^\circ \text{ C}$
Mg_2SiO_4	$1860 \pm 20^\circ \text{ C}$
CaAl_2O_4	$1600 \pm 5^\circ \text{ C}$
MgSiO_3	$1563 \pm 2^\circ \text{ C}$
CaF_2	$1410 \pm 10^\circ \text{ C}$
$\text{MgO}, \text{CaO}, 2 \text{ SiO}_2$	$1391 \pm 3^\circ \text{ C}$

CHAPITRE II

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

Les moyens d'obtenir au laboratoire des températures de l'ordre de 2000° C, sont à l'heure actuelle nombreux. Mais pour la détermination des liquidus, en respectant les conditions imposées au début du présent travail, seuls le chauffage par résistance, le plus facilement contrôlable, et le chauffage par induction, sont convenables.

Le chauffage par induction présente de notables commodités, mais il apparaît finalement que le chauffage par résistance lui est préférable. C'est le seul qui permette un contrôle satisfaisant de la vitesse de refroidissement du bain fondu.

I. — CHAUFFAGE PAR INDUCTION

Adcock (10), Jenkins et Gayler (11), Carlile, Christian et Hume Rothery (12), Müller (13), et Shramm, Gordon et Kaufmann (14) utilisaient tous le chauffage par induction pour la détermination de diagrammes à l'aide du pyromètre optique. Ils constataient en effet que le champ électrique intense qui règne dans le four n'a pas d'influence sur le rayonnement. Par contre Wysnyi (20), qui utilisait le thermocouple tungstène-molybdène, était amené à introduire un filtre à haute fréquence dans le montage de son potentiomètre enregistreur, pour obtenir une f.é.m. stable ; de plus, un filtre additionnel permettait la mise à la terre de l'appareil et d'éviter les courants alternatifs parasites dus aux décharges électriques. Ces décharges sont d'autant plus fréquentes que les produits à fondre sont volatils, et que le champ inducteur alternatif est plus grand. Si Hume Rothery, Christian et Pearson (22) rappellent que le rendement des fours à induction n'est que de 50 % environ, ce n'est qu'un inconvénient mineur, et l'inconvénient majeur de ce mode de chauffage est le manque de souplesse pour le réglage des vitesses de refroidissement.

II. — CHAUFFAGE PAR RÉSISTANCE

De ce dernier point de vue, les fours à résistance sont beaucoup plus avantageux que les fours à induction. On peut considérer que la technologie des fours à résistance est parfaitement au point jusque 1600°C : résistance d'alliage kanthal fonctionnant jusque 1100°C , en atmosphère oxydante, à la rigueur neutre, résistance de platine ou de superkanthal entre 1100 et 1600°C , etc... D'autres possibilités sont d'ailleurs elles aussi commercialisées, ou tout au moins connues. Ainsi Bockris, White et Mackenzie (23) décrivent des fours à bande d'alliage platine-rhodium à 40 % de rhodium utilisés par Robertz et Morey (24) jusque 1850°C , et même plus précisément utilisés pour des études d'équilibres de phases. Des fours analogues, employant des fils d'alliage platine-rhodium ont été décrits par Stone, Egan et Lehr (25). Beerman (26) utilisait un four à enroulement de fil de rhodium pur fonctionnant jusqu'à 1830°C .

Au-dessus de 1800°C , les matériaux connus pour la construction des résistances de chauffage de four sont le molybdène, le tungstène, le tantale, dont Kieffer et Benesovsky (27) ont étudié la tenue à haute température, et le graphite.

1) *Fours à résistance de molybdène.*

Le point de fusion du molybdène est 2625°C . Il commence à s'oxyder à partir de 450°C , et plus vivement à 800°C (point de fusion de MoO_3), le produit étant le trioxyde, volatil (28) sous une pression inférieure à 10^{-4} mm Hg, et qui s'évapore rapidement entre 1600 et 1700°C (27). De plus, le molybdène fléchit au-dessus de 1800°C (23). C'est pourquoi certains auteurs font reposer l'enroulement des fils ou des bandes de molybdène sur un tube d'alumine (29) (30), ou bien utilisent un tube de molybdène sans support (31). Ainsi Teitel et Cohen (9) ont pu déterminer le diagramme fer-béryllium à l'aide d'un fil de molybdène et d'un support. Walker et Bauer (32) utilisaient un tube de molybdène de diamètre 40 mm, fendu sur toute sa longueur, qui était de 250 mm. Les deux parties de la résistance sont réalisées à partir de feuilles de molybdène de 0.1 mm d'épaisseur. Elles sont reliées à leurs extrémités par des brides, pour établir le contact électrique. La résistance est alimentée sous basse tension (maximum 40 V), au moyen d'un transformateur dont la tension primaire est variable entre 0 et 270 volts, d'une manière continue, à l'aide d'un auto-transformateur. Le four atteint 2200°C . Sous vide poussé, il est utilisable sans réfection pour 50 chauffages à 1600°C .

En vue de traitements thermiques, Bonnier (33) a mis au point un four à résistance de molybdène permettant le chauffage de creusets jusque 1500°C , sous vide, la consommation étant de 10 KVA.

Il ressort de ce qui précède que les fours à résistance de molybdène ne permettent d'atteindre, dans les meilleures conditions, que 1850°C . On peut rappeler aussi que Wysni (20) a lui-même tenté d'utiliser un four à résistance de molybdène pour déterminer le diagramme chaux-alumine, mais sans succès.

2) *Fours à résistance de tungstène.*

Le tungstène fond à 3380°C , donc notablement plus haut que le molybdène. Il peut être utilisé comme résistance jusqu'à 2500°C s'il n'y a aucun contact entre le métal et la céramique (28), et même jusqu'à 3200°C dans une atmosphère inerte ou réductrice. Forestier et Mangin (34) ont construit un four de laboratoire dont la résistance est constituée de 4 lames de tungstène de 0,3 mm d'épaisseur, de 280 mm de long et de 20 mm de large. Ce four permet d'atteindre 2300°C , sous un vide poussé de 10^{-3} à 10^{-4} mm de mercure. Cependant, l'inconvénient du tungstène est le même que celui du molybdène, à savoir la recristallisation à partir de 1100°C , ce qui rend la résistance fragile, délicate à manipuler, et nécessite la construction de contacts souples coûteux, pour répondre aux contractions et dilations du tungstène résultant des variations de température.

3) *Fours à résistance de tantale.*

Le tantale, qui fond vers 3330°C , est moins volatil que le molybdène, mais plus que le tungstène (27). Son avantage est d'être plus ductile et de ne pas subir de recristallisation. Il est donc moins fragile. Arthur et Priest (35) ont construit un four dont l'élément chauffant a un diamètre de 25 mm et une longueur de 63 mm. La température atteinte sous vide est de 2000°C .

Qu'il s'agisse de molybdène, de tungstène ou de tantale, la tenue mécanique de la résistance reste médiocre à température élevée. Ces métaux ne se prêtent en tout cas pas à la construction de fours de dimensions suffisantes pour répondre au but du présent travail.

4) *Fours à résistance de graphite.*

Le graphite satisfait par contre aux conditions voulues. D'abord, sa résistance au choc thermique est excellente. De plus, sa résistance mécanique augmente avec la température, jusqu'à 2500°C au moins (36). Sa résistivité électrique varie peu avec la température. Son inconvénient est peut-être de brûler dès 450°C , si l'on ne prend pas de précautions. Mais Duval (37) a montré que si la pression d'oxygène est très basse, et si la vitesse de combustion croît rapidement de 900 à 1200°C , température où cette vitesse est maximale, elle décroît au-delà, et la vitesse de combustion à 2000°C est la même qu'à 1000°C .

A partir de 1900°C , le produit de combustion est pratiquement l'oxyde de carbone pur, et, en tout cas, la proportion de gaz carbonique est toujours inférieure à 10 %. Il faut cependant signaler que cette proportion de gaz carbonique peut croître jusque 30 à 40 % lorsqu'il y a décharge électrique par arc. En dessous de 1800°C , la quantité de gaz carbonique est toujours inférieure à 5 % de la quantité d'oxyde de carbone. La plupart du temps, elle ne dépasse pas 1 à 2 %.

Par contre, si on envoie un jet d'air sur un bâton de carbone, ou, ce qui revient au même, un jet d'oxygène sous une pression de 0,2 atm (et cela pourrait se produire en cas de fuite dans le four), la vitesse de combustion croît de 1050 à 1700°C , température à laquelle elle se stabilise (38). Walls, et Strickland-Constable (39) confirment ce résultat et indiquent qu'il s'applique jusque 2400°C .

La combustion du carbone étant de toute façon rapide vers 2000°C , il est indispensable que les résistances de graphite soient chauffées dans le vide, ou, mieux encore, dans une atmosphère inerte.

La quantité d'oxygène résiduelle dans le four se transforme en gaz carbonique à température moyenne, et en oxyde de carbone à température plus élevée. C'est donc la réaction d'équilibre de Boudouard qui intervient. Comme inévitablement il existe un gradient de température dans l'enceinte du four, le sens de la réaction de Boudouard s'inverse dans les parties moins chaudes. Il en résulte un transport de carbone des parties chaudes vers les parties froides, mais la vitesse de ce transport est faible (23). Donc, en atmosphère inerte, même s'il reste une petite quantité d'oxygène dans le four, celle-ci sera transformée en oxyde de carbone, rendant l'atmosphère du four réductrice et préservant les autres parties du four d'une oxydation possible.

L'avantage primordial du graphite réside dans ses propriétés mécaniques. Matériau très facilement usinable, il permet le découpage de différentes formes de résistance. Les résistances sous forme de bâtonnets ont été beaucoup utilisées en métallurgie industrielle, mais, au laboratoire, ce sont les résistances en forme de tubes qui conviennent le mieux. Ainsi, Loewenstein (40) a pu construire un four de Tamman à l'aide d'une résistance constituée de deux tubes concentriques de carbone entre lesquels sont tassés des grains de carbone ou d'un mélange de carbone et de carborundum. L'hétérogénéité provoque des surchauffes locales qui limitent la durée de vie de la résistance. Garland (41), Burton et Mayorcas (42), et Walker et Bauer (32), ont construit, en vue du frittage d'oxydes métalliques, de carbures, de borures, de siliciures, et de combinaisons céramique-métal, un four à tube simple de graphite. Ses dimensions sont de 76,2 mm en diamètre, 733 mm en longueur, et la température atteinte est 2800°C . Mais la construction du four présente un inconvénient, car les amenées de courant doivent être soudées sur place et le remplacement de la résistance n'est pas aisé.

C'est un four de ce type que Budnikov et Treswjatski (21) ont utilisé pour l'analyse thermique des oxydes réfractaires, mais les

dimensions du tube n'excèdent pas 35 mm de diamètre et 140 mm de longueur.

Une variante de construction, due à Rosenhain et Coad Pryor (43) consiste à empiler simplement des anneaux de graphite, et, même si les anneaux se fendent, le chauffage reste satisfaisant. La température peut atteindre 2400° C, et les anneaux sont facilement remplaçables séparément.

L'inconvénient du four à tube est l'importance des intensités requises, sous basse tension, ce qui nécessite des transformateurs spéciaux. Les amenées de courant doivent être vigoureusement refroidies par une circulation d'eau, ce qui exige un montage rigide et il y a risque de rupture par dilatation de la résistance, malgré le faible coefficient de dilatation.

La solution a été trouvée dans la résistance en forme de tube fendu, ou dans la résistance en spirale. La résistance en forme de tube fendu a été décrite par Johansen et May (44). Elle était destinée à la préparation des carbures métalliques rares à partir de mélanges d'oxydes et de carbone. Kroll, Schlechten et Yerkes (45) ont décrit les avantages de robustesse et d'économie que présente le four à tube de graphite fendu sur le four Tammann. Notamment, sa résistance est plus élevée, d'où une intensité moindre sous un voltage élevé. Mais l'inconvénient est la formation d'arcs électriques au travers des fentes, ce qui limite la tension utile d'alimentation. Blakelock et Machin (46), puis Davidson et Burwood (47) ont décrit des variantes de forme, mais leur intérêt est surtout industriel. Le résultat pratique à retenir néanmoins, c'est que pour une fente de 3 mm de large, les arcs peuvent se produire à partir de 20 V (48).

La forme la meilleure des résistances de graphite est la forme spirale.

Le premier four de ce type a été mis au point par Arsem (49). Il était destiné à la fusion sous vide de métaux, à la préparation des alliages, à des réactions de synthèse ou de réduction, mais aussi à la détermination des points de fusion des métaux réfractaires par pyrométrie optique. Les dimensions de la résistance étaient relativement faibles, à savoir 40 mm de diamètre intérieur et 187 mm de hauteur. La tension aux bornes peut atteindre 50 V, mais au-dessus il y a risque d'arc entre la résistance et le creuset. La carcasse du four est à double paroi, et, de même que les amenées de courant, elle est refroidie par une circulation d'eau. La température atteinte est de l'ordre de 3000° C. Busch, Hulliger et Winkler (50) utilisaient le même type de four, soit sous vide, soit sous atmosphère d'argon ou d'azote, en vue du frittage de composés réfractaires. La résistance, de 40 mm de diamètre et de 420 mm de longueur, était spiralée sur une longueur de 200 mm, et sa résistance était de 0,15 ohm. Les écrans étaient en molybdène. Son alimentation se faisait sous 70 V, et la température était de 2800° C sous vide, tandis que sous une pression d'argon de 10 kg, la température maximum était de 2300° C. L'avantage des

fours à résistance de graphite est la rapidité du chauffage. Ainsi le four de Busch, Hullinger et Winkler (50) atteint 1000° C en moins de 30 secondes.

III. — CONCLUSION

C'est, en conclusion, la résistance en spirale de graphite que nous avons adoptée, d'autant plus que l'usinage des pièces est facile, de même que la construction des contacts à l'aide de pièces de cuivre refroidies à l'eau. Surtout, la spirale de graphite présente l'avantage d'avoir une résistance facilement contrôlable en jouant, soit sur la section des spires, soit sur leur nombre. D'autre part, la construction à symétrie cylindrique du four assure une bonne répartition thermique dans la zone de chauffage, et en tout cas meilleure que celle que l'on peut obtenir avec la résistance à fente.

DEUXIEME PARTIE

CHAPITRE III

LES ELEMENTS DE BASE :

CREUSETS, PROTEGE-COUPLES, SPIRALES D'AGITATION,
PERLES BIFILAIRES DE PROTECTION DU COUPLE.

Ce qui précède montre que la construction d'un appareillage destiné à l'analyse thermique par enregistrement des courbes de refroidissement, jusqu'à des températures de l'ordre de 2000° C, en respectant les conditions exposées dans la partie I au chapitre I, est réalisable. Les résistances en spirale de graphite permettent d'obtenir un volume utile suffisant, et des couples thermoélectriques convenables (voir troisième partie) sont à l'heure actuelle disponibles. Seule la nature du creuset, du protège-couple et de la spirale d'agitation restent à préciser, selon la nature des mélanges que l'on veut étudier. Ce sont ici des mélanges d'oxydes.

Le molybdène ne pourrait pas convenir pour tous les oxydes, mais il constitue un excellent matériau si l'on se limite aux oxydes très stables dont le type est l'alumine. L'étude bibliographique, thermodynamique et expérimentale, de cette question fera l'objet du chapitre VII. On peut préciser, par contre, que le graphite ne peut pas convenir pour les mélanges à base d'alumine, à cause de la carburation.

Le molybdène peut maintenant être soudé à l'arc sous argon, et c'est par conséquent la technique de fabrication de creusets solides et étanches que nous avons d'abord mise au point. Les protège-couples sont eux-mêmes en molybdène, puisqu'ils plongent dans le bain. Leur préparation est elle aussi réalisée par soudage. Quant à la spirale d'agitation, elle est façonnée à partir de fil de molybdène.

La photographie de la figure 2 donne une vue d'ensemble des éléments ainsi construits, et qui respectent les conditions imposées. L'objet de cette partie est de décrire la technique de leur préparation.



Figure 2. — Résistance de graphite,
Creusets de molybdène,
Protège-couple,
Spirale d'agitation de molybdène,
Perles bifilaires de thorine frittée.

I. — FABRICATION DES CREUSETS DE MOLYBDENE.

Le gros avantage du molybdène, sur le plan mécanique, est sa malléabilité. C'est ainsi qu'on peut se procurer facilement des tiges filetées, des goujons, des rivets, permettant des fixations réfractaires, et par surcroît plus rigides et beaucoup plus solides que celles qu'on obtient avec le graphite. C'est cette malléabilité qui nous permet de réaliser des creusets et des protège-couples de dimensions suffisantes.

Nous n'avons pas rencontré, dans la bibliographie concernant les diagrammes de phases, de description de creusets de dimensions importantes en molybdène.

Ainsi Wysnyi (20) utilisait des creusets obtenus par frittage. Comme le frittage s'accompagne d'un retrait, d'autant plus important que la compression et la température de cuisson sont plus grandes, les dimensions obtenues ne sont pas reproductibles. Ce procédé de fabrication nécessite aussi la confection de moules de grande taille, et un creuset doit avoir une paroi d'autant plus épaisse qu'il est plus grand. Il reste de toute façon fragile. C'est ce qui explique que les dimensions des creusets de Wysnyi (20) étaient réduites et variables, entre 13 et 16 mm de diamètre, et 38 à 50 mm de hauteur.

Budnikov et Treswjatski (21) opéraient par emboutissage de tôles, mais ils ne pouvaient obtenir ainsi que des capsules de faibles dimensions (2 à 3,5 mm de profondeur, 10 à 12 mm de diamètre), et non pas de véritables creusets. L'épaisseur des plaques ne pouvait pas dépasser 0,2 mm.

La fabrication des creusets par frittage ou par emboutissage n'est donc pas compatible avec les dimensions relativement grandes que nous exigeons.

On pourrait songer pour cela à l'usinage de lingots fabriqués dans le commerce par la technique de métallurgie des poudres. Il suffirait d'usiner lentement pour que la pièce ne s'échauffe pas trop, ce qui provoquerait une recristallisation du molybdène et augmenterait sa fragilité. L'obstacle cependant est la main-d'œuvre coûteuse et la masse élevée de déchets.

Or, on sait que le soudage du molybdène à l'arc sous argon est possible, et ce sont les conditions de fabrication de creusets étanches et de dimensions suffisantes que nous recherchons.

L'expérience nous a montré que les creusets réalisés à partir de feuilles de 0,2 mm d'épaisseur sont trop fragiles. C'est finalement une épaisseur de 0,5 mm que nous avons adoptée.

Tout apport de métal, en particulier d'alliage plus fusible que le molybdène pur, doit être évité. Les essais nous ont aussi montré que le soudage de deux plaques de molybdène disposées bout à bout est impossible, du moins dans l'état des techniques actuelles, en raison des fusions locales de métal, qu'il paraît impossible d'éviter, et qui laissent des trous impossibles à combler.

Par contre, il est relativement facile de souder les bords de deux plaques exactement superposées, si ces deux plaques sont très fortement serrées l'une contre l'autre, sans aucune discontinuité, à l'aide d'un serre-joint spécialement construit.

Le problème qui se posait alors était celui de la réalisation du fond du creuset. Il a été ramené au problème précédent, et, finalement, les étapes de fabrication des creusets, schématisées sur la figure 3, sont les suivantes :

a) réalisation du cylindre de molybdène.

La métallurgie du molybdène, en particulier des plaques livrées par le commerce, étant le frittage, puis le laminage, le métal a une consti-

tution lamellaire. Les plaques ne sont pas découpables à la cisaille, qui les écaille, mais les coupes sont nettes à l'outil « guillotine ».

Des plaques de 150 mm de longueur, de 100 mm de largeur, et de 0,5 mm d'épaisseur, sont d'abord cintrées dans une matrice spécialement étudiée à cet effet, sous l'action d'un balancier. A l'aide d'une plieuse à main, deux rebords de 4 mm de largeur sont formés sur toute la longueur de la plaque, puis la forme cylindrique est achevée.

b) réalisation du fond du creuset.

Le fond du creuset est une coupelle de 30 mm de diamètre, mise en forme dans une matrice spéciale, sous l'action d'un balancier de 10 tonnes. La hauteur du bord est de 2 mm.

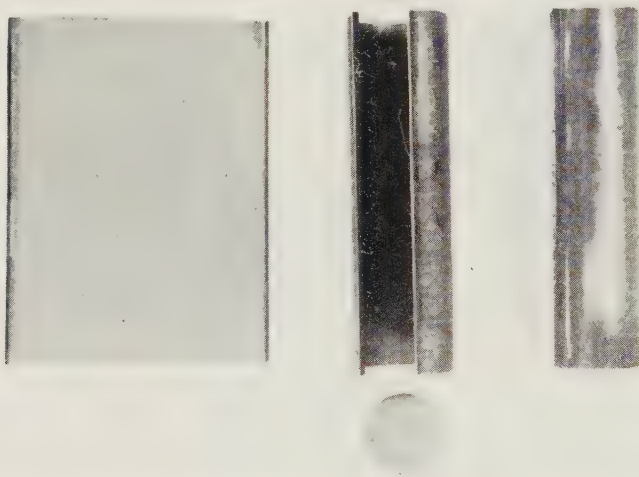


Figure 3. — Fabrication du creuset.

c) soudage du cylindre et du fond rapporté.

Le cylindre et le fond à rapporter sont assemblés de façon que la face concave de la coupelle soit tournée vers l'extérieur à l'aide d'un dispositif de serrage très ajusté. Les rebords du fond du creuset émergent du dispositif de serrage.

Le soudage à l'arc, sans apport de métal, s'effectue alors relativement facilement sous un débit d'argon de 8 à 10 litres par minute, et en courant continu de 50 A, à l'aide d'une électrode en tungstène. Il est nécessaire que la région à souder soit parfaitement protégée par

l'argon, car la combustion du molybdène dans l'air est rapide, et il en résulterait des craquelures, et par conséquent des fuites du creuset.

En conclusion, la fabrication des creusets par soudage est parfaitement au point. La condition essentielle de réussite réside seulement dans un travail très soigné de préparation. L'étanchéité des creusets peut être contrôlée facilement par l'emplissage avec de l'alcool, liquide très fluide. Mais, pour nous assurer aussi que l'oxyde de molybdène éventuellement formé au cours du soudage ne dissimule pas de fuites, nous exerçons une pression de gaz à l'intérieur du creuset.

Les dimensions du creuset adoptées sont les suivantes : diamètre 30 mm, hauteur 120 mm.

II. — FABRICATION DU PROTÈGE-COUPLE

La technique de fabrication du protège-couple de molybdène est le soudage, comme pour les creusets. Des plaques de molybdène de 28 mm de largeur et de 0,5 mm d'épaisseur sont d'abord découpées, puis cintrées dans une matrice jusqu'à leur donner la forme cylindrique. Puis des rebords sont formés en vue du soudage du cylindre, comme pour les creusets.

Etant donné le faible diamètre du protège-couple, le fond est réalisé simplement par aplatissage d'une extrémité à l'étau. Les opérations de soudage sont les mêmes que pour les creusets. Les dimensions adoptées sont : 6 mm de diamètre intérieur, 150 mm de longueur. Les essais d'étanchéité sont réalisés comme pour le creuset.

La figure 4 schématise les différentes étapes de la confection des protège-couples.

III. — SPIRALE D'AGITATION

C'est une spirale de molybdène, réalisée à partir de fil d'un mm de diamètre.

IV. — PERLES BIBILAIRES DE PROTECTION DU THERMOCOUPLE

Les perles bifilaires en alumine, pour l'isolement des fils du thermocouple, ne pouvaient pas convenir, à cause du point de fusion insuffisamment élevé. Les matériaux proposés, par Gruzsniczki (51) par exemple sont la zircone, la glucine, et la thorine. Mais la résistivité de la première est trop faible à 2000° C (0,59 ohm/cm). La seconde est un très bon isolant ($3,85.10^8$ ohm/cm à 630° C, et $5,2.10^6$ ohm/cm à 1000° C), mais son point de fusion est encore trop bas.

La thorine, par contre, radioactive, mais non dangereuse, apparaissait comme un matériau très intéressant. Son point de fusion est suffisamment élevé (3030°C). Sa stabilité thermique est bonne, et sa résistivité électrique est aussi suffisante ($2,6 \cdot 10^7$ ohm/cm à 550°C , et $3,85 \cdot 10^4$ ohm/cm à 950°C). De plus, elle résiste à la carburation ; si Kroll et Schlechten (52) indiquent que cette carburation débute à 1300°C , Johnson (53) ne la note qu'à une température bien plus



Figure 4. — Confection du protège-couple.

élevée (2000°C). D'après Nadler et Kempfer (54), la thorine mélangée en poudre finement divisée avec le graphite, réagirait à 1650°C . Mais à l'état compact ou fritté, elle est beaucoup moins réactive, et elle ne se carbure qu'à des températures très supérieures. Comme de toute façon le montage qui sera décrit plus loin évite tout contact avec le carbone, c'est la thorine que nous adoptons.

Nous préparons les perles bifilaires frittées de la manière suivante. La poudre est intimement mélangée avec 5 % de camphre dissous dans l'éther et servant de liant. 1,2 g de la poudre séchée est comprimé dans un moule cylindrique en acier de 5 mm de diamètre

intérieur sous 1000 kg. Avant démoulage, on perce deux trous longitudinaux de 1 mm de diamètre et distants de 1,7 mm, en s'aidant d'un guide de perçage. Après démoulage, le décamphrage est effectué très progressivement jusqu'à 1000° C, puis le frittage est réalisé par chauffage à 2100° C. Les perles ainsi obtenues ont une tenue mécanique suffisante, et elles restent pratiquement intactes pendant plusieurs mois d'utilisation. Nous avons pu remarquer qu'elles sont inertes vis-à-vis du molybdène et du tungstène.

CHAPITRE IV

ETUDE DU PLAN DE CONSTRUCTION DU FOUR ET DE L'APPAREILLAGE ANNEXE

En ce qui concerne la construction du four, deux conditions s'imposaient :

1°) l'enveloppe devait être étanche afin d'éviter toute entrée d'air, et elle devait être refroidie à l'eau, car des joints de caoutchouc étaient inévitables pour pouvoir mettre en place le dispositif d'introduction des creusets.

2°) tout calorifugeage par emplissage de matériau isolant devait être exclu, car un pompage et un dégazage rapides deviendraient impossibles. En conséquence, c'est le système d'écrans qui devait être adopté.

Une première inconnue résidait dans les éléments devant permettre le calcul des caractéristiques du transformateur d'alimentation. Ce transformateur devait en particulier permettre de réaliser des vitesses de refroidissement de l'ordre de 5 à 10° par minute, quelle que soit la température, entre 1000 et 2100° C.

D'autre part, il fallait étudier s'il était possible de travailler sous une atmosphère de gaz inerte, au lieu de travailler sous vide, car dans ce cas un problème très difficile se posait.

Le risque que présentait l'emplissage du four avec de l'argon sous la pression atmosphérique était en effet d'augmenter les déperditions calorifiques par convection. Si le vide avait dû être maintenu, il aurait fallu réaliser à l'intérieur de la résistance de graphite un récipient étanche, et tenant à 2000° C, dans lequel aurait été disposé le creuset et dans lequel aurait régné la pression atmosphérique d'argon, car il était impossible de concevoir la mesure des points de solidification sous vide, à cause de la vaporisation des produits. D'autre part, la réalisation d'une agitation mécanique mue de l'extérieur aurait été très difficile.

D'autres difficultés non prévisibles risquaient de se présenter. C'est pourquoi finalement, c'est sur un prototype de four, construit selon le schéma de la figure 5, que nous avons décidé d'étudier expérimentale-

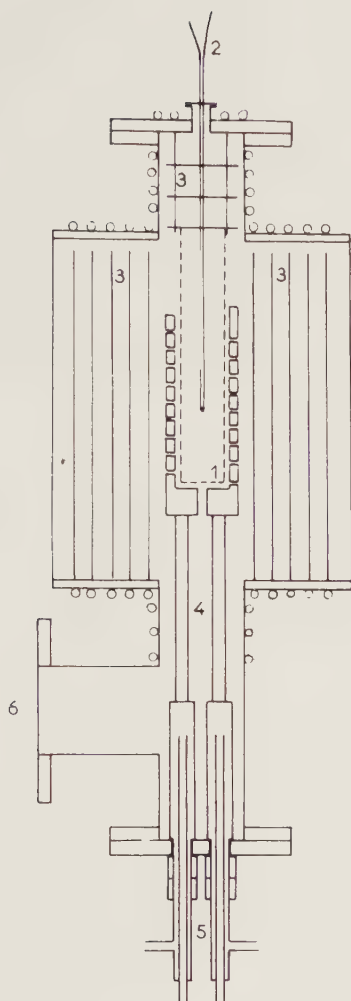


Figure 5. — Prototype de four.

- | | |
|-----------------------------|---|
| 1. — Résistance chauffante. | 4. — Conducteurs en graphite. |
| 2. — Thermocouple. | 5. — Amenées de courant. |
| 3. — Ecrans. | 6. — Tubulure de pompage et d'introduction d'argon. |

ment le problème. Sur la figure 5 est représentée en pointillé la paroi étanche, mentionnée ci-dessus, qui n'a pas été réalisée, mais dont la nécessité n'était pas a priori exclue. La résistance de graphite, de 62 mm de diamètre intérieur, et de 84 mm de diamètre extérieur, comprend 4,5 spires montantes et 4,5 spires descendantes, intercalées, les

deux bornes d'alimentation se situant à une seule extrémité du tube. La longueur de la double spire est de 210 mm.

L'enveloppe du four est un cylindre d'acier de 350 mm de diamètre et de 410 mm de hauteur. Les deux plaques de fermeture sont soudées au cylindre, et munies de deux cheminées de 100 mm de diamètre. La cheminée supérieure est prévue pour l'introduction du creuset et du thermocouple, et la cheminée inférieure pour la fixation des amenées du courant de chauffage. Les deux plaques de fermeture sont refroidies par l'eau circulant dans des serpentins de cuivre fixés par brasage à l'étain. La cheminée inférieure est enfin munie d'une tubulure latérale permettant le raccord au système de pompage.

Les amenées de courant en laiton traversent la plaque de fermeture de la cheminée inférieure, dont elles sont isolées électriquement à l'aide de joints de caoutchouc. Elles sont creuses, pour permettre une circulation d'eau.

Les écrans sont au nombre de cinq, d'abord trois écrans en molybdène (de diamètres respectifs : 120, 162 et 205 mm), puis deux écrans en acier inoxydable (diamètres 250 et 293 mm). De plus, des écrans de molybdène sont disposés dans la cheminée supérieure du four. La déperdition de chaleur est enfin encore limitée en ne faisant pas reposer directement la résistance de graphite sur les amenées de courant refroidies à l'eau, mais en effectuant la liaison par des tiges de graphite assez longues.

Le diamètre de ces tiges est réduit, car la conductivité thermique du graphite est élevée, bien qu'elle soit variable avec la nature du graphite et le traitement thermique qu'il a subi. On peut noter la valeur de 0,04 cal/cm. sec. degré, indiquée par Strauss (55), entre 1000 et 3000° C. Nous avons pu vérifier que le gain de température obtenu grâce aux tiges de graphite est important, par exemple 150° C aux environs de 1000° C.

Les caractéristiques de chauffage du four ont été déterminées à l'aide d'un couple tungstène-tungstène rhénié à 26 %. Les températures atteintes, en fonction de la puissance de chauffage, sont données par le tableau I.

Ces essais préliminaires nous ont permis de vérifier que la résistance du graphite décroît légèrement quand la température augmente, ce qui est en accord avec les résultats de Strauss (55).

Les enseignements acquis ont été les suivants :

1) La spirale de graphite « aller-retour » n'est pas satisfaisante. En effet, la différence de potentiel entre la spire aller et la spire retour croît depuis l'extrémité supérieure de la résistance jusqu'à l'extrémité inférieure, où elle devient égale à celle entre les bornes du transformateur, et dépasse donc 30 V en pleine puissance. Il en résulte la formation d'arcs, qui diminuent la puissance de chauffage et provoquent des oscillations de température. Celles-ci sont nettement visibles sur les enregistrements. Les arcs sont même nuisibles au

TABLEAU I

Tension d'alimentation Volts	I Ampères	R Ohms	P KW	T °C
5	29	0,17	0,14	375
10	64	0,15	0,64	750
15	110	0,13	1,65	950
20	150	0,13	3,00	1145
25	180	0,14	4,50	1275
30	220	0,13	6,60	1440
35	252	0,14	8,82	1570
40	288	0,14	11,52	1740
45	330	0,13	14,85	1940
50	376	0,13	18,80	2090

transformateur, qu'ils court-circuitent. On peut noter cependant que, si au lieu d'appliquer directement une tension de 45 V par exemple aux bornes de la résistance, on réalise un chauffage progressif, les arcs ont tendance à moins se produire lorsqu'on atteint une tension élevée. On peut alors monter jusque 50 ou 55 V, mais sans que le risque d'arc soit pour autant écarté. Après démontage du four, on constate que la conséquence des arcs est le dépôt d'une poudre de carbone sur la résistance, jusqu'aux 2/3 de sa hauteur. Ces faits sont conformes aux observations de May (48). On constate aussi que les arcs se produisent d'autant plus facilement que la pression à l'intérieur du four est plus faible, ce qui s'explique par un effet thermoionique accru. En conclusion, c'est la résistance à spire simple qu'il convient d'adopter (une amenée de courant en bas de la spire, et l'autre en haut), et cette spire sera décrite dans le prochain chapitre.

2) Le refroidissement de l'enveloppe du four et du couvercle par circulation d'eau dans les spirales de cuivre noyées dans l'étain n'est pas suffisant. En effet, lorsque la température à l'intérieur de la résistance de graphite atteint 1900° C, la paroi latérale du four, non refroidie, atteint rapidement 360 à 400° C, et l'eau des spires atteint elle-même 45 à 50° C. Il serait dans ces conditions impossible de fondre un échantillon avant que les joints de caoutchouc ne soient détériorés. Il est tenu compte de cette observation, en prévoyant une puissance de chauffage plus grande, mais en prévoyant en même temps un circuit de refroidissement plus énergique de l'enveloppe, et cela sur toute sa surface.

3) Les puissances nécessaires pour atteindre une température donnée sont peu différentes, que le four soit vide, ou qu'il soit rempli d'argon sous la pression atmosphérique. Plus précisément, on constate qu'à puissance électrique égale, l'abaissement de température n'est sensible qu'aux faibles valeurs de la puissance, soit aux basses températures. Cela s'explique par le fait qu'à basse température, la perte

calorifique est essentiellement due à la convection de l'argon, tandis qu'à température élevée (au-dessus de 1000°C) la perte calorifique s'effectue surtout par rayonnement.

En conclusion, c'est l'atmosphère d'argon qui est adoptée, procurant les avantages qui ont été énoncés précédemment.

4) Enfin, les caractéristiques du transformateur nécessaire sont définies. Elles seront décrites dans le chapitre suivant.

CHAPITRE V

REALISATION DE L'APPAREILLAGE ET MODE OPERATOIRE

Dans la construction du four, sur les bases décrites au chapitre précédent, nous nous sommes efforcés de réaliser un instrument aussi facilement démontable que possible, pour que les réparations éventuelles soient rapides, et le nettoyage facile. Nous avons aussi prévu un refroidissement très efficace par eau, quitte à augmenter la puissance de chauffage, afin de pouvoir maintenir une température élevée assez longtemps sans risque de détérioration des joints ou de tout autre élément annexe du four. Le schéma d'ensemble est donné par la figure 6.

I. — L'ENVELOPPE DU FOUR

L'enveloppe du four, en acier inoxydable, est à double paroi. Entre les deux parois, des rubans d'acier spiralés, et soudés par point, canalisent le courant d'eau de refroidissement. Elle se compose de trois parties :

1 — un corps cylindrique muni de deux tubulures latérales de 100 mm de diamètre, l'une pour le raccord au système de pompage, l'autre pour le passage d'une des amenées de courant ;

2 — une plaque de fermeture inférieure, munie elle aussi d'une d'une cheminée de 100 mm de diamètre, pour la seconde amenée de courant ;

3 — une plaque de fermeture supérieure avec cheminée de 100 mm de diamètre, permettant l'introduction du dispositif d'agitation et du système de suspension du creuset et du thermocouple.

Les deux plaques de fermeture de l'enveloppe, comme celles plus petites pour la fermeture des cheminées, sont assemblées au moyen de boulons, l'étanchéité étant assurée par des joints toriques de caoutchouc.

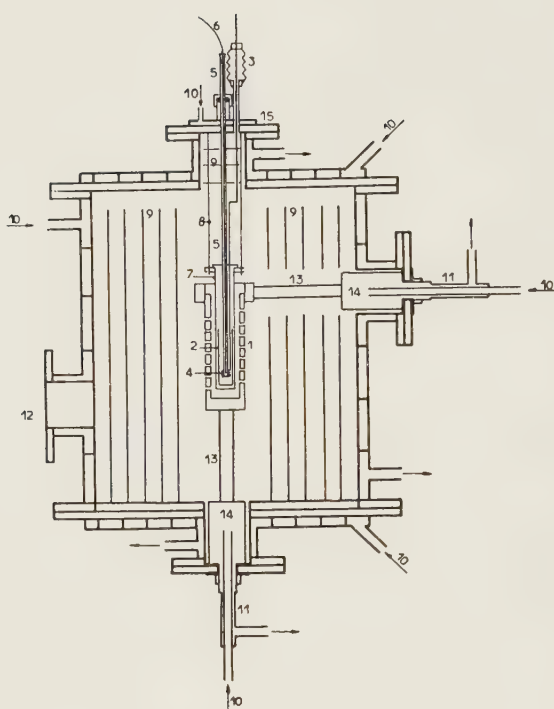


Figure 6. — Schéma du four définitif.

- | | |
|---|--|
| 1. — Résistance chauffante. | 9. — Ecrans. |
| 2. — Creuset de molybdène. | 10. — Circulation d'eau. |
| 3. — Manchon souple de caoutchouc du système d'agitation. | 11. — Amenées de courant. |
| 4. — Spirale d'agitation en molybdène. | 12. — Tubulure de pompage et d'introduction d'argon. |
| 5. — Protège-couple. | 13. — Conducteurs de graphite. |
| 6. — Thermocouple. | 14. — Blocs de cuivre refroidis à l'eau. |
| 7. — Creuset de graphite. | 15. — Plaque de suspension des creusets. |
| 8. — Tiges de suspension en graphite. | |

Les deux amenées de courant sont isolées électriquement des plaques d'acier qu'elles traversent à l'aide de rondelles de bakélite et de rondelles découpées dans une feuille de caoutchouc.

II. — LES ECRANS

Les écrans réflecteurs coaxiaux sont au nombre de cinq : trois sont en feuille de molybdène rivetée, de 162, 205 et 350 mm de diamètre, de 0,5 mm d'épaisseur, et de 648 mm de hauteur. Les deux autres, de 420 et 490 mm de diamètre, sont en acier inoxydable.

III. — LA RÉSISTANCE DE CHAUFFAGE

C'est la résistance de graphite à spirale simple qui a été adoptée. Il ne s'établit ainsi qu'une faible différence de potentiel entre deux spires voisines, ce qui annule pratiquement le risque d'arcs électriques. Ses dimensions sont : 250 mm de hauteur, 62 mm de diamètre intérieur et 84 mm de diamètre extérieur. La résistance comprend par exemple huit spires de 25 mm de pas, l'intervalle entre deux spires successives étant de 2 mm. Les deux amenées de courant sont situées aux deux extrémités de la spirale.

Cette spirale est supportée par l'amenée de courant inférieure, par l'intermédiaire d'une tige de graphite de 30 mm de diamètre, filetée aux deux extrémités.

Sur la seconde amenée de courant, horizontale, et introduite par la cheminée latérale de l'enveloppe, est aussi fixée une tige de graphite, filetée et munie d'un contre-écrou en graphite pour permettre un bon serrage contre la pièce de cuivre. La liaison de cette seconde amenée de courant à la spirale de graphite est réalisée à l'aide d'une couronne, elle-même en graphite, qui s'emboîte exactement sur l'ouverture de la résistance, à laquelle elle est fixée par quatre goujons de graphite. Le diamètre de passage des creusets à l'intérieur de la résistance n'est pas ainsi diminué.

IV. — LE TRANSFORMATEUR D'ALIMENTATION

L'alimentation du four est faite par un transformateur à bain d'huile de 40 KVA, sous une tension primaire de 220 V monophasée. Un système de plots permet de faire varier la tension au secondaire de 5 en 5 V, entre 0 et 70 V. L'intensité circulant dans le four est contrôlée à l'aide d'une pince ampérométrique et d'un milliampèremètre.

V. — LE GROUPE DE POMPAGE

Le groupe de pompage est constitué d'une pompe rotative primaire à double étage (pompe D 12 Leybold) et d'une pompe à diffusion d'huile (pompe DO 501 Leybold), dont le débit est de 450 litres/seconde sous 10^{-3} mm de mercure. On obtient ainsi assez rapidement 10^{-4} mm de mercure (en une heure environ).

Le vide primaire est contrôlé à l'aide de deux thermotrons, et le vide secondaire à l'aide d'une jauge de Penning.

Le vide une fois obtenu, le four est rempli d'argon, sous la pression atmosphérique. Et pour éviter les surpressions au chauffage, on établit alors une circulation d'argon qui s'échappe du four sous la pression atmosphérique par barbotage dans un récipient d'huile.

Les caractéristiques de l'argon utilisé sont les suivantes (argon, type Nertal, fourni par la Société Air Liquide) :

- teneur en argon supérieure à 99,99 %,
- teneur en vapeur d'eau inférieure à 12 mg par m³,
- teneur en azote inférieure ou égale à 80 ppm,
- teneur en oxygène inférieure ou égale à 10 ppm,
- teneur en hydrogène inférieure ou égale à 15 ppm.

VI. — LE CIRCUIT DE REFROIDISSEMENT

Le débit d'eau circulant dans l'enveloppe du four, dans les amenées de courant, et dans les tubulures et les plaques de fermeture, est de 3 m³/heure. Il est réalisé à l'aide d'une pompe centrifuge à axe vertical, de 2 KW, la pression de refoulement pouvant atteindre 6 Kg. Pour éviter les accidents qui pourraient être dus à une coupure momentanée de l'alimentation en eau, celle-ci n'est pas prise directement au robinet, mais dans un réservoir de 200 litres, où elle est renvoyée en circuit fermé. Cette réserve d'eau est continuellement renouvelée par de l'eau froide provenant du robinet et s'échappant par un trop plein. En cas de panne d'eau, la réserve de 200 litres est suffisante pour qu'on ait le temps de laisser refroidir le four avant la détérioration des joints.

VII. — ETUDE DES PERFORMANCES DU FOUR

Avec une spirale de graphite comprenant 10 spires, de 20 mm de pas et dont la résistance est de 0,15 ohms à froid, les performances obtenues sont données par le tableau II et la figure 7, pour les différentes tensions disponibles au secondaire du transformateur, à savoir 5, 10, 15 volts, etc..., jusque 70 volts. La puissance de chauffage cor-

TABLEAU II

V Volts	I Ampères	R Ohm	W Kilowatts	T Degrés C	Temps d'équilibre Minutes
5	31	0,16	0,15	120	80
10	60	0,16	0,60	360	60
15	100	0,15	1,50	550	52
20	132	0,15	2,62	760	45
25	155	0,15	3,87	960	39
30	200	0,15	6,00	1120	34
35	240	0,14	8,40	1250	30
40	266	0,15	9,76	1370	26
45	310	0,14	13,95	1567	23
50	340	0,14	17,00	1690	20
55	380	0,14	20,90	1845	18
60	415	0,14	24,90	1930	16
65	450	0,14	29,25	2050	14
70	500	0,14	35,00	2150	13

respondante, ainsi que la température d'équilibre du four, mesurée en disposant la soudure du couple au centre de la résistance de graphite et sous la pression atmosphérique d'argon, font l'objet des dernières colonnes du tableau.

Il apparaît que plus la température d'équilibre est élevée, plus le temps nécessaire pour atteindre cet équilibre est faible. Cela s'explique par le fait que le chauffage de la soudure du thermocouple se

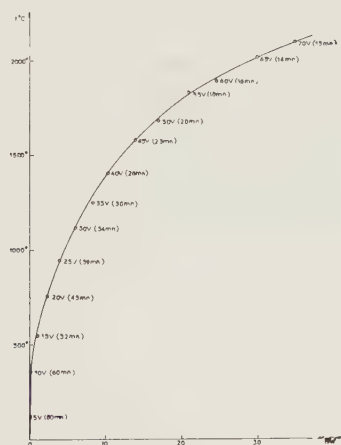


Figure 7. — Courbe de la température d'équilibre du four en fonction de la puissance.

fait essentiellement par rayonnement aux températures élevées. On remarque aussi que la résistance du graphite diminue quand la température augmente. Le tableau III donne d'autres valeurs de performances, obtenues à l'aide d'une autre résistance de graphite comprenant 7 spires seulement, de 29 mm de pas, les dimensions globales de la résistance restant les mêmes. On obtient ainsi de plus grandes puissances pour des tensions plus faibles, et le risque d'arcs électriques est encore réduit.

TABLEAU III

Tension lue Volts	I Ampères	R Ohm	W Kilowatts	T °C
20	140	0,14	2,8	780
25	200	0,12	5,0	1140
30	240	0,12	7,2	1210
35	300	0,12	10,5	1410
40	340	0,11	13,6	1565
44	400	0,11	17,6	1715
48	420	0,11	20,1	1830
52	490	0,11	25,4	1940
56	540	0,11	30,2	2055
60	600	0,10	36,0	2170
62	640	0,09	39,6	2250

Avec cette dernière résistance, on obtient une marge de température suffisante pour fondre facilement l'alumine.

La facilité de démontage du four permet de disposer d'un jeu de résistances de caractéristiques différentes, et l'obtention de températures encore supérieures pourra être envisagée plus tard.

VIII. — SYSTÈME DE SUSPENSION DU CREUSET ET SYSTÈME D'AGITATION

Le système de suspension du creuset, et le système d'agitation (figure 8), sont solidaires de la plaque de fermeture de la cheminée supérieure du four. Cela permet une mise en place aisée des différents éléments en dehors du four (figure 8). Le creuset de molybdène est placé dans un creuset plus grand de graphite. Ce dernier permet non seulement une mise en place facile du creuset de molybdène, mais aussi d'éviter les arcs électriques entre la résistance et ce creuset. De tels arcs ont été décrits par Arsem (49). Le creuset protecteur de graphite est un cylindre de 235 mm de haut, de 40 mm de diamètre intérieur et de 46 mm de diamètre extérieure. L'épaisseur du fond est de 12 mm. Il est fixé à la plaque de fermeture à l'aide de quatre tiges filetées,

elles-mêmes en graphite, prolongées par quatre tiges filetées en acier dans la partie moins chaude de l'appareil. Trois écrans réflecteurs en inconel sont répartis le long des tiges filetées, afin de préserver le couvercle du rayonnement intense, bien que ce couvercle soit refroidi

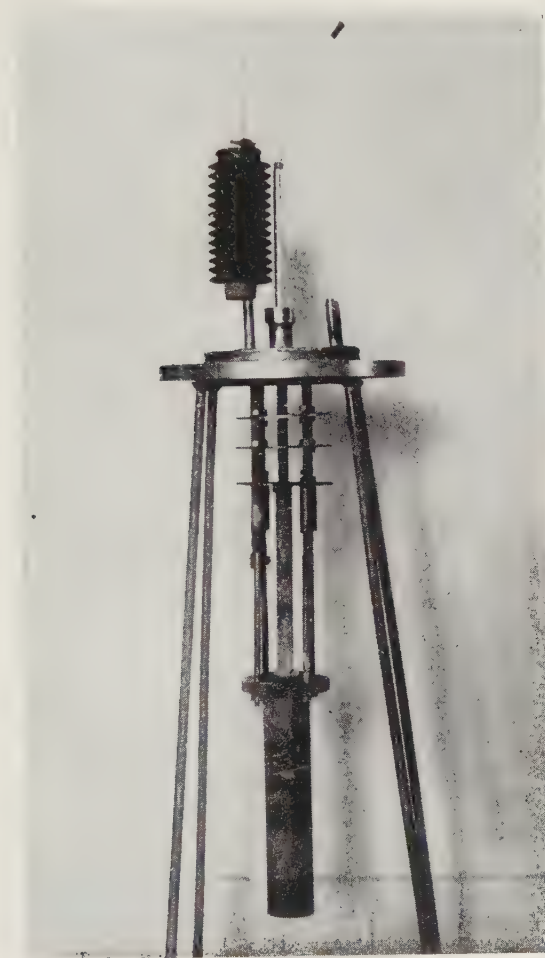


Figure 8. — Mise en place du creuset, du couple et du système d'agitation.

par une circulation d'eau. On obtient ainsi un meilleur rendement de chauffage au milieu du creuset. Le thermocouple est guidé par un tube dans l'axe vertical du creuset.

L'agitation par la spirale de molybdène est rendue possible de l'extérieur du four grâce à un soufflet de caoutchouc solidaire d'une

tige d'acier, et mû par l'intermédiaire d'un système de cames par un moteur placé au-dessus du four.

La plaque de fermeture comporte aussi une ouverture, fermée par un bouchon de caoutchouc, permettant le passage étanche des deux fils du thermocouple. Ce thermocouple est guidé à partir de la plaque de fermeture, d'abord par un tube d'acier inoxydable, puis par un tube de graphite, et enfin par le protège-couple de molybdène. Les tubes successifs s'emboîtent l'un dans l'autre et sont fixés à l'aide de goujons. Le tube de guidage en acier inoxydable est lui-même rendu solidaire du couvercle à l'aide d'un serre-joints et d'un joint torique de caoutchouc. Un léger desserrage de ce joint permet de faire glisser le couple et de placer la soudure chaude à la hauteur voulue.

La soudure froide, à l'extérieur du four, plonge dans le mélange eau-glace. Le vase de Dewar qui le contient est, lui aussi, solidaire de la plaque de fermeture, pour que le couple puisse être manipulé en évitant le plus possible les contraintes mécaniques.

IX. — MODE OPÉRATOIRE

Le mélange de composition voulue est préparé par pesée, les poudres étant d'abord séparément broyées au mortier, puis tamisées (mailles de 0,4 mm). Une fois effectué, le mélange est lui-même tamisé pour le rendre très homogène. Comme d'une part les poudres de départ sont très légères, et que la quantité nécessaire ne pourrait pas être introduite en une seule fois dans le creuset, et que d'autre part il se produirait des projections au moment de la mise en action de la pompe, le mélange de poudres est comprimé sous une presse de 7 tonnes, de façon à former des pastilles de 25 mm de diamètre, et de 15 mm d'épaisseur environ. Le nombre voulu de pastilles est disposé dans le creuset de molybdène, la spirale de molybdène étant intercalée entre deux d'entre elles.

Le creuset de molybdène est alors mis en place dans le protège-creuset de graphite, lui-même déjà fixé par quatre tiges de suspension à la plaque de fermeture, en s'aidant d'un socle spécial (fig. 8). On bouche le protège-creuset de graphite à l'aide d'un écran de molybdène de même diamètre, percé de deux orifices permettant le passage de l'agitateur et du protège-couple, qui repose sur la pastille supérieure pendant le chauffage. Il est important que l'ensemble soit rigoureusement vertical, ce que permet le filetage le long des tiges de suspension. En effet, le moindre contact avec la résistance produirait des surchauffes locales, et même des arcs. Une fois la plaque de fermeture boulonnée à la cheminée supérieure du four, l'absence de contact entre le creuset de graphite et la résistance est vérifiée à l'aide d'un ohmmètre.

Le vide est alors réalisé dans l'appareil. La pompe centrifuge de circulation d'eau est mise en marche. Le vide une fois obtenu, on emplit le four d'argon, et on règle la légère surpression qui permet le bullage de l'argon dans le compte-bulles à huile à la sortie du four. Le courant d'argon adopté est de 50 litres/heure. Le chauffage est effectué progressivement, en n'augmentant la tension d'alimentation que de 5 volts à la fois, et en attendant, pour passer au plot suivant, que l'équilibre thermique s'établisse entre la résistance et l'intérieur du creuset, afin que l'augmentation de pression de l'argon résultant du chauffage puisse s'établir très progressivement sans augmentation violente du bullage. La f.é.m. indiquée par le thermocouple est contrôlée même pendant le chauffage, car elle donne des indications sur son bon fonctionnement et sur celui du four, notamment sur l'absence d'arcs, qui se traduiraient par des oscillations de f.é.m. Il est aussi nécessaire de vérifier que les perles isolantes de thorine frittée sont satisfaisantes, et qu'elles n'ont pas été recouvertes d'un produit conducteur, ce qui peut être le cas par exemple au cours de l'étude des mélanges comportant de l'oxyde de sodium, volatil.

La tension finalement établie aux bornes de la résistance est choisie de façon à obtenir un palier de température situé à quelques dizaines de degrés au-dessus du point de fusion attendu. Après fusion complète, l'écrou qui fixe le guide du protège-couple est desserré, et ce protège-couple est enfoncé jusqu'à ce que son extrémité se trouve à quelques millimètres au-dessus du fond du creuset, puis le système d'agitation est mis en marche.

Le refroidissement, et la solidification, sont ensuite réalisés en baissant de 5 V la tension aux bornes de la résistance. La courbe de refroidissement ainsi obtenue est pratiquement linéaire au début, mais son allure est parabolique à la fin. Pour n'obtenir que des portions assez linéaires, on change plusieurs fois de plots pendant le chauffage, lorsque l'enregistrement que l'on veut obtenir doit porter sur un grand intervalle de température.

Dans ces conditions, les vitesses de refroidissement sont les suivantes :

21° C/minute à 1900° C

23° C/minute à 1700° C

28° C/minute à 1250° C

On remarque que ces vitesses de refroidissement sont notablement plus grandes que celles qui sont généralement considérées comme optimales, à savoir 5° C/minute, mais les arrêts thermiques sont toujours très nets, et il est certain que la réalisation de l'équilibre thermique, et thermodynamique, est encore suffisamment rapide dans ces conditions, ce qu'on vérifie d'ailleurs en modifiant la vitesse de refroidissement. Si on effectue par exemple des sauts de 10 volts au lieu de 5 volts, la vitesse de refroidissement atteint 40° C/minute vers 1700° C. On remarque que ces valeurs de vitesse de refroidissement

sont comparables à celles de Wysni (20) qui étaient de l'ordre de $25^{\circ}\text{C}/\text{minute}$ avec un four à induction muni d'un contrôle automatique de montée de température.

Dans notre cas, les arrêts thermiques sont de toute façon beaucoup plus nets par le fait que les masses de bain sur lesquelles nous opérons sont beaucoup plus importantes que celles de Wysni. La remarque reste la même en ce qui concerne le travail de Budnikov et Treswjatski (29), qui réalisaient des vitesses de chauffage et de refroidissement encore plus grandes, allant jusque $80^{\circ}\text{C}/\text{minute}$, et qui n'opéraient que sur 1 à 1,5 g de mélange.

Quant aux f.é.m. parasites, dont on pouvait craindre l'apparition, du fait que le couple est situé dans un champ électrique intense à l'intérieur de la résistance, elles n'ont jamais été observées. On n'observe même aucune discontinuité lorsqu'on passe d'un plot du transformateur au suivant. Cela s'explique par la présence du creuset de graphite, de son couvercle de molybdène et du protège-couple de molybdène, qui constituent une cage de Faraday efficace.

Enfin, la vitesse de déroulement du papier enregistreur est réglée de façon que la pente de la droite de refroidissement du mélange liquide soit voisine de 45° (la sensibilité de l'échelle de température étant de l'ordre de $1^{\circ}/\text{millimètre}$, la vitesse de déroulement est d'environ 10 mm par minute).

Remarques en ce qui concerne le choix de la vitesse de déroulement du papier.

On remarque que la vitesse optimale de déroulement du papier enregistreur est d'ailleurs calculable. En effet, si cette vitesse est trop faible, la courbe de refroidissement du liquide et celle de refroidissement du mélange en cours de solidification seront toutes deux pratiquement verticales, et on n'obtiendra pas de brisure nette. De même, si la vitesse de déroulement est trop grande, les deux courbes tendant vers l'horizontale, la brisure ne sera pas non plus marquée.

La vitesse de déroulement du papier permettant d'obtenir une cassure la plus nette possible, peut être calculée de la manière suivante, en considérant la figure 9, qui représente le palier de cristallisation d'un corps ou d'un mélange eutectique. La courbe de refroidissement du liquide est linéaire (droite AB) ; après le point de cristallisation, l'allure de la courbe est hyperbolique (portion BC), dont la portion BD est pratiquement droite (Y. Doucet) (56). Cette portion BD est horizontale dans le cas d'une solidification très exothermique (c'est le cas de NaCl et NaF, fig. 11). Mais si le dégagement de chaleur est faible, et c'est le cas pour beaucoup de mélanges, la portion BD n'est plus horizontale, car l'équilibre thermique ne s'établit plus complètement, du fait que le creuset contenant le bain se trouve rapidement à une température inférieure au point de solidification indiqué par B.

C'est la netteté de la discontinuité B que l'on recherche. Appelons a l'angle de la droite AB et de l'horizontale, et b l'angle de la droite BD avec l'horizontale. La valeur optimale de a correspondra au maximum de la différence $a - b$. Or,

$$\operatorname{tg}(a-b) = \frac{\operatorname{tg} a - \operatorname{tg} b}{1 + \operatorname{tg} a \cdot \operatorname{tg} b}$$

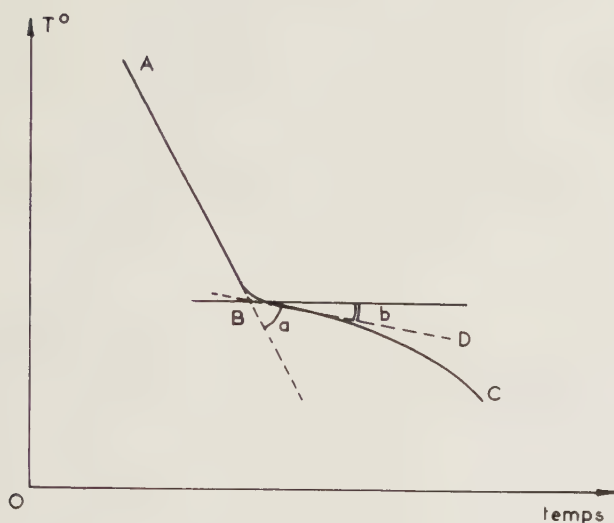


Figure 9. — Courbe de refroidissement avec un point de cristallisation.

D'autre part une variation de la vitesse de déroulement du papier fait varier la pente des deux droites AB et BD dans la même proportion. On peut donc poser

$$\frac{\operatorname{tg} b}{\operatorname{tg} a} = K$$

K désignant une constante. En la portant dans l'équation précédente, il vient :

$$\operatorname{tg}(a-b) = \frac{\operatorname{tg} a (1-K)}{1 + K \operatorname{tg}^2 a}$$

Pour obtenir le maximum de $\operatorname{tg}(a-b)$, on écrit que sa dérivée est nulle. Posant :

$$\begin{aligned} y &= \operatorname{tg}(a-b) \\ \text{et } x &= \operatorname{tg} a \end{aligned}$$

on obtient :

$$y'_x = \frac{(1-K)(1-Kx^2)}{(1 + Kx^2)^2}$$

L'analyse mathématique montre que la solution utile est donnée par

$$\operatorname{tg}^2 a = \frac{1}{K}$$

soit :

$$\operatorname{tga} \cdot \operatorname{tg} b = 1$$

Le calcul des dérivées secondes montre que $\operatorname{tg} (a-b)$ est bien alors un maximum.

K , soit le rapport $\frac{\operatorname{tg} b}{\operatorname{tg} a}$ peut être obtenu par une expérience préalable, d'où le calcul possible de l'angle a optimal, et par conséquent de la vitesse optimale de déroulement du papier.

Opérations terminales.

Après enregistrement de la courbe de refroidissement, le bain est refondu lentement, en augmentant progressivement la tension aux bornes de la résistance, de 5 en 5 volts. De cette manière on peut éviter de dépasser trop la température de fusion complète, tout en vérifiant les arrêts thermiques observés au refroidissement. Cette précaution permet d'enregistrer si on le désire une deuxième courbe de refroidissement pour vérifier par exemple que l'évolution des bains par suite de leur volatilisation n'est pas trop importante. Cette technique permet de plus de récupérer le protège-couple, et par conséquent de l'utiliser plusieurs fois. Le protège-couple une fois relevé, on laisse refroidir le four progressivement, à raison de $30^\circ/\text{mn}$, pour éviter des accidents mécaniques à la résistance et aux fils du thermocouple, dus à un retrait trop brutal du graphite et des alliages du couple. Cette précaution permet d'augmenter considérablement la durée de vie de la résistance et des couples.

La circulation d'eau n'est arrêtée, et le four n'est ouvert, qu'après refroidissement total. Le creuset et le protège-couple apparaissent alors comme très brillants. Des vérifications ont montré que le creuset de molybdène n'a subi aucune variation de poids, sauf dans le cas des mélanges trop riches en oxyde de sodium (voir plus loin).

En outre, l'alumine fondue est parfaitement transparente, ce qui confirme l'absence de carburation, que l'on pouvait craindre a priori sous l'action des vapeurs de graphite. Mais cette pression de vapeur est en réalité très faible, de l'ordre de 10^{-8} atm à 2400°C , d'après Thorn et Winslow (57). On note enfin que la récupération des protège-couples est facilitée par le fait qu'aucun des mélanges qui ont été étudiés ne mouille le molybdène. Par contre le creuset de molybdène, dont le contenu ne peut pas être coulé, n'est pas récupérable.

TROISIEME PARTIE

CHAPITRE VI

LE COUPLE THERMOELECTRIQUE

La mesure précise des températures jusque 1600°C est possible depuis de nombreuses années grâce au couple platine-platine rhodié : par contre, au-dessus de 1600°C , ce n'est que récemment que des couples satisfaisants ont été mis au point.

Jusqu'ici, en effet, on devait avoir recours, au-dessus de 1600°C , à la pyrométrie optique. La pyrométrie à radiation totale se prête bien à un enregistrement automatique, mais sa précision est faible. Quant à la pyrométrie monochromatique, elle nécessite les mesures par point, sujettes à l'appréciation de l'observateur. Son avantage est par contre de permettre des mesures de température d'objets de petites dimensions, ce qui accroît la précision. L'inconvénient de la pyrométrie optique est aussi l'absorption partielle du rayonnement infrarouge par le gaz carbonique et la vapeur d'eau. D'autre part, les erreurs peuvent être dues à l'absorption par les vapeurs des mélanges étudiés, par exemple les vapeurs d'oxyde de sodium ou de molybdène, qui non seulement réduisent l'intensité du rayonnement transmis, mais aussi se déposent sur le verre de la fenêtre de visée, comme le fait remarquer Wysni (20). La pyrométrie optique ne peut donc en toute rigueur être utilisée que dans le vide, mais il est alors difficile d'éviter les produits de dégazage, qui sont par eux-mêmes absorbants. On remarque aussi qu'en repérant la température d'un point de la surface du corps, on obtient plutôt une température de brillance, et non pas la véritable température du corps, à laquelle la première est inférieure. Enfin, si des corrections sont possibles, elles sont d'autant moins sûres que le pouvoir émissif varie beaucoup avec l'état de surface. Qu'il s'agisse de mesurer la température de cristallisation d'un mélange, ou d'étalonner un couple thermoélectrique, par la méthode pyrométrique, l'erreur dépasse 15°C dans les meilleures conditions.

La seule solution valable pour une mesure précise des températures, en respectant les impératifs du présent travail, est le couple thermo-électrique.

La bibliographie de cette question, mais qui ne comprend pas encore les couples tungstène rhénié à 5 % - tungstène rhénié à 26 %, très récemment mis au point (ce sont ceux qui sont utilisés dans le présent travail et ils seront décrits plus loin) a été faite par Hume Rothery (22). G. Ribault (3) signalait déjà qu'un couple thermo-électrique pouvait être constitué d'un tube extérieur fermé en graphite, au fond duquel repose une tige rigide de tungstène. L'intérieur du tube doit être rempli d'un gaz inerte sous pression. Le couple graphite-carborundum a été aussi proposé.

Les auteurs résument les propriétés fondamentales que les couples thermoélectriques doivent présenter :

1. — La f.é.m. doit être suffisamment grande, et elle doit être une fonction la plus linéaire possible de la température, dans le domaine d'utilisation. Mais la qualité essentielle est certainement la fidélité. La fidélité dépend du vieillissement du couple, qui peut être occasionné, soit par la volatilisation d'un composant des alliages constituant les fils, soit par une différence de vitesse de volatilisation des deux composants de l'alliage, soit par une recristallisation sélective des métaux. Le vieillissement peut résulter également de la réactivité des fils du couple avec l'atmosphère.

2. — Sur le plan des propriétés mécaniques, les métaux ou alliages dont sont constitués les fils du couple doivent être ductiles, pour pouvoir obtenir des diamètres de fils assez fins. Enfin, les couples ne doivent pas être fragiles, car il est inévitable pendant les mesures de soumettre le couple à quelques étirements, ou à des vibrations occasionnées par l'agitation du bain.

I. — DIFFÉRENTS THERMOCOUPLES UTILISABLES AU-DESSUS DE 1600° C

Gruzniczki (51) comme Hume Rothery (22) énumèrent les différents thermocouples connus jusqu'ici pour les températures plus élevées que 1600° C.

a) *Couple tungstène-graphite.*

Ce couple a déjà été signalé plus haut. Les extrémités libres du tube de graphite et du fil de tungstène sont refroidies à l'eau et constituent la soudure froide. C'est la moyenne de la température des deux extrémités refroidies qui est prise comme température de soudure froide. La propriété remarquable de ce couple est, qu'après cuisson entre 1800 et 2000° C, il fournit une f.é.m. de l'ordre de 40 mV à 1700° C. Il peut être utilisé pendant des temps courts à 1800° C.

b) *Couple carbure de bore-graphite.*

Le montage est le même que pour le couple tungstène-graphite, les bâtonnets de carbure de bore remplaçant le fil de tungstène. Il est utilisable jusqu'à 2400°C . La f.é.m. à cette température est d'environ 650 mV. La courbe f.é.m. - température est presque linéaire entre 2000 et 2100°C .

c) *Couple carbure de silicium-graphite.*

Ce couple est monté comme les précédents. Le diamètre extérieur atteint 10 mm. La f.é.m. est de 200 mV à 1000°C , de 400 mV à 1900°C , mais la reproductibilité n'est pas bonne.

d) *Couple construit avec deux échantillons de structures différentes d'un même élément chimique.*

On connaît des couples graphite — graphite et carbure de silicium - carbure de silicium. Des traitements préalables permettent en effet de donner à un matériau des structures différentes, et la f.é.m. d'un couple de ce type peut être importante. C'est ainsi qu'on peut réaliser un couple à l'aide d'un tube de graphite polycristallin fermé à un bout et dans lequel est placé, coaxialement et s'appuyant au fond, un bâtonnet de graphite pyrolitique. La courbe caractéristique de ce couple est presque linéaire entre 1000 et 2400°C . A cette dernière température la f.é.m. est 36 mV.

Le couple carbure de silicium-carbure de silicium permet la mesure des températures jusqu'à 1500°C , en continu ; et jusqu'à 1900°C pendant des temps courts. La f.é.m. est très stable, d'environ $0,1\text{ mV}/^{\circ}\text{C}$.

Des couples sans soudure peuvent être aussi construits, en effectuant la liaison des deux éléments par immersion dans un métal fondu. L'avantage de ces couples est qu'un élément peut être facilement remplacé pendant la mesure.

Il faut noter cependant que les couples formés par deux échantillons de structures différentes d'une même espèce chimique sont peu précis, et souvent irreproductibles. De plus, leurs dimensions sont nécessairement grandes, et ils sont mal adaptés à l'enregistrement des courbes de refroidissement.

A l'heure actuelle, si l'on excepte le couple platine-platine rhodié à 10 ou 13 %, utilisable jusqu'à 1700°C , et le couple iridium-iridium rhodié à 60 %, utilisable jusqu'à 2000°C , mais dont les qualités sont diminuées par la volatilité de l'iridium, un certain nombre de couples sont préconisés.

Des couples iridium-tungstène, et iridium-molybdène ont d'abord été décrits. Leur intérêt réside dans la valeur élevée de la f.é.m., par exemple 26,15 mV à 1500°C , 38,88 mV à 2000°C , d'après Hume Rothery, Christian et Pearson (22), pour le couple iridium-tungstène. Ces couples peuvent être utilisés jusqu'à 2300°C , dans le vide ou sous atmosphère inerte ou réductrice. Leur inconvénient est cependant leur fragilité (58).

Jusqu'à ces dernières années, c'est sur le couple molybdène-tungstène que l'intérêt a été surtout porté. Mais à l'heure actuelle, ce couple est nettement surpassé par les couples tungstène rhénium, ou, mieux encore, par les couples constitués par des alliages tungstène-rhénium de compositions différentes. L'expérience nous a montré que ce dernier couple est certainement aussi avantageux que le couple platine-platine rhodié, même en dessous de 1700° C. Il est plus stable et permet d'atteindre des températures plus élevées.

e) *Le couple tungstène-molybdène.*

Un alliage tungstène-molybdène à 50 % (22) utilisable dans le vide, sous atmosphère d'hydrogène, ou sous atmosphère inerte jusque 2200° C, peut constituer un des fils du couple. Mais la f.é.m. n'est que de 5,2 mV à 2000° C, et, dans la série des couples tungstène-molybdène, c'est le couple tungstène pur-molybdène pur qui est certainement le meilleur.

Ce couple a été utilisé par Greenway, Johnstone et Mac Quillan (19), pour la détermination des liquidus d'alliages chrome-manganèse. L'étalonnage était effectué par comparaison avec le couple platine-platine rhodié jusque 1600° C, et, au-dessus, par pyrométrie à disparition de filament. On constate que la courbe de f.é.m. en fonction de la température est parabolique en dessous de 1600° C, et elle devient linéaire au-dessus. L'inconvénient est un changement de polarité à 1200° C. Les couples sont très reproductibles, et leurs propriétés ne sont pas affectées par des chauffages répétés à 2000° C.

C'est ce même couple qu'utilisait Wysni (20) pour déterminer le liquidus du système chaux-alumine. Si la forme parabolique de la courbe f.é.m.-température est retrouvée par cet auteur, il établit de plus que l'étalonnage par comparaison avec le pyromètre optique ne donne pas de résultats satisfaisants. L'auteur compare la valeur de la f.é.m. obtenue par extrapolation de la parabole au-dessus de 1600° C, et celle qui correspondait aux points de fusion du platine ou de l'alumine. Dans le premier cas, un fil de platine est disposé en métal intermédiaire à la soudure chaude, ses deux extrémités étant soudées respectivement au fil de tungstène et au fil de molybdène. Le point de fusion du platine correspond à la rupture du circuit. Quant au point de fusion de l'alumine, il est obtenu par enregistrement des courbes de chauffage et de refroidissement de 10 g de produit, disposés dans un creuset de molybdène fritté. Le couple n'est pas protégé, il est simplement plongé dans la poudre.

L'inconvénient du couple tungstène-molybdène, et tous les auteurs sont d'accord sur ce point, est que la f.é.m. n'est plus stable après plusieurs chauffages à 2300° C. Ce phénomène est dû à la recristallisation du tungstène et du molybdène, dont la conséquence est une concentration des impuretés.

Budnikov et Treswjatski (21) utilisaient eux aussi le couple tungstène-molybdène pour l'analyse thermique jusque 2135° C. La méthode

d'étalonnage était celle des points fixes (enregistrement des courbes de refroidissement de corps de points de solidification connus). Ces auteurs confirment la faible sensibilité du couple (0,0075 mV/°C), très inférieure (60 % environ), à la sensibilité moyenne du couple platine-platine rhodié. Si les couples sont reproductibles entre eux, ils ne peuvent cependant être utilisés qu'une fois. Enfin, les couples tungstène-molybdène sont sensibles à la carburation.

f) *Le couple tungstène-rhénium*

Il semble que ce couple puisse permettre d'atteindre 2800° C en atmosphère inerte ou réductrice. Les performances de différentes compositions de couples ont été étudiées (57). Les f.é.m. sont de l'ordre de 15 à 20 mV vers 2000° C, et une inversion de polarité est souvent observée. Des résultats analogues ont été obtenus par Lachman (60).

Mais l'intérêt des alliages tungstène-rhénium, par exemple l'alliage à 30 % de rhénium, est leur ductilité. Le molybdène peut remplacer le tungstène. En effet, chaque fois qu'un métal pur constitue un des fils du couple, celui-ci devient rapidement cassant au chauffage (61). Il faut cependant faire attention au fait que ces couples sont sensibles à la carburation.

Pour terminer, on peut signaler aussi le couple tantale-tungstène rhénié à 26 %, dont la sensibilité est de 13,6 micro-volts par degré, entre 1000 et 2000° C.

Parmi tous ces couples, le plus intéressant est certainement le couple d'alliages tungstène-rhénium. La concentration de rhénium généralement adoptée pour un des fils est 26 %. L'inconvénient dû à la fragilité du tungstène pur est évité en le remplaçant par un alliage tungstène-rhénium à faible concentration de rhénium, par exemple 5 %.

Ce couple n'est apparu que très récemment sur le marché, et son intérêt réside dans sa tenue mécanique et dans sa fidélité (60).

L'enregistrement des courbes de refroidissement est effectué à l'aide d'un potentiomètre enregistreur MECL, type Speedomax, la sensibilité étant de 5 mV pour toute l'échelle, soit 250 mm, ce qui correspond à environ 1,3° C/mm. Le décaleur d'origine est un potentiomètre AOIP, type P 12.

II. — ETALONNAGE DU COUPLE

La méthode qu'il convenait d'adopter ici pour l'étalonnage des couples était tout naturellement la méthode des points fixes, en enregistrant les courbes de refroidissement de corps purs ou de mélanges de composition bien définie, et dont les températures de fusion sont parfaitement connues.

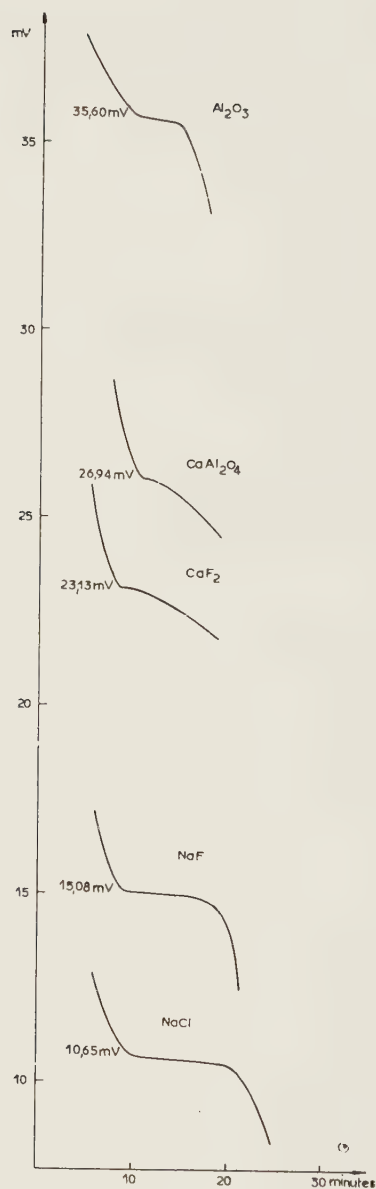


Figure 10. — Courbes de refroidissement obtenues pour l'étalonnage du couple.

Les corps adoptés sont :

- NaCl (produit RP pour analyse) dont le point de fusion est 801°C ,
- NaF (produit RP pour analyse) dont le point de fusion est 996°C ,
- CaF_2 (produits Merck pur) de point de fusion 1410°C ,
- $\text{Ca}(\text{AlO}_2)_2$ préparé au laboratoire, de point de fusion 1600°C ,
- Al_2O_3 , préparé au laboratoire, de point de fusion 2050°C .

a) *Préparation des produits.*

NaCl, NaF et CaF_2 sont des produits commerciaux pour analyses utilisés sans autre purification. L'alumine est obtenue par action de l'ammoniaque sur une solution d'alun d'ammonium. Le précipité est filtré, lavé, séché à l'étuve, et enfin calciné à 1100°C . Le produit obtenu se présente sous forme de poudre très légère, que l'on comprime ensuite sous forme de pastilles, comme il a été précédemment indiqué. Les pastilles sont calcinées avant usage, pendant 8 heures, à 1350°C , pour éliminer toute trace de produit volatil.

L'aluminate de calcium est obtenu par frittage de cette alumine en mélange stoechiométrique avec la chaux (produit RP pour analyses), elle-même préalablement calcinée à 1100°C , pendant 8 heures, et conservée sous boîte à gant dans une atmosphère d'azote sec.

b) *Étalonnage des différents couples.*

La figure 10 donne la reproduction de courbes de refroidissement obtenues avec ces différents échantillons. On remarque que le point de cristallisation primaire est toujours très net, et, sauf erreur due par exemple à l'impureté des corps, la précision obtenue est de l'ordre du degré.

Deux lots de fils d'alliage tungstène rhénié à 5 % et d'alliage tungstène rhénié à 26 % ont été utilisés au cours du présent travail.

Les deux courbes d'étalonnage obtenues avec ces deux lots constituent la figure 11. On constate qu'elles sont très semblables, mais décalées néanmoins d'une manière sensible. Donc, les lots d'alliages actuellement disponibles ne sont pas très reproductibles, mais nous avons constaté qu'un même couple peut être utilisé pour plus de cinquante enregistrements de courbes de refroidissement, sans qu'une variation de f.é.m. soit détectable. L'inconvénient de la non reproductibilité des compositions d'alliages est donc minime, et le nombre de mesures d'étalonnage est finalement réduit. Sur la figure 11 est aussi reproduite la courbe d'étalonnage correspondant au couple tungstène pur-tungstène rhénié à 26 % utilisé au début du présent travail, mais finalement abandonné au profit du couple tungstène rhénié à 5 %-tungstène rhénié à 26 %, beaucoup moins fragile. La correspondance f.é.m.-température fait l'objet des tableaux IV et V.

La méthode des points fixes que nous avons adoptée est, sans aucun doute, préférable à celle qu'utilisait Wysnyi (20), qui comparait la f.é.m. de son couple aux indications d'un pyromètre optique visant la soudure chaude, et qui, par contre, déterminait le liquidus du



Figure 11. — Comparaison des f.é.m. des couples
W — WRe 26% et WRe 5% — WRe 26%

système chaux-alumine par enregistrement des courbes de refroidissement.

Ainsi s'explique que le liquidus déterminé par cet auteur soit nettement trop bas, comparé au nôtre (voir plus loin), sauf au voisinage de 2050° C, température que l'auteur adoptait comme point de fusion de l'alumine pure.

TABLEAU IV

Couple tungstène - tungstène rhénié à 26 %

Température °C	f.é.m. mV
801	10,65
996	15,08
1410	23,13
1600	26,94
2050	35,60

TABLEAU V

Couple tungstène rhénié à 5 % - tungstène rhénié à 26 %

Température °C	f.é.m. mV	
	1 ^{er} lot	2 ^e lot
801	14,42	14,23
996	18,07	17,87
1410	25,15	24,97
1600	28,22	27,63
2050	34,07	33,62

c) *Discussion des valeurs de point de fusion adoptées comme points fixes d'étalonnage.*

Les points fixes que nous avons adoptés pour l'étalonnage du thermocouple sont des points dits secondaires. Notre appareillage n'est pas adapté, en effet, à l'enregistrement des courbes de refroidissement des métaux, notamment l'or ou le platine.

Il faut noter que le point de fusion de l'alumine est souvent pris comme point de référence secondaire pour l'étalonnage des différents appareils de mesure de la température. La détermination de Kanolt de 1914 (62) donnait 2050° C. Elle était obtenue par pyrométrie optique, en partant des points de fusion de l'antimoine (630° C), de l'eutectique argent-cuivre (779° C), du cuivre (1083° C), de l'argent (960,5° C) et de la diopside $\text{CaMg}(\text{SiO}_3)_2$. La relation admise, entre l'intensité du courant traversant la lampe du pyromètre et la température d'étalonnage, était de la forme

$$C = a + bT + cT^2$$

Puis Kanolt étendait son échelle de température en utilisant un filtre d'absorption, et en se basant sur la relation

$$\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} = A$$

A étant la constante correspondant à la radiation monochromatique utilisée (mais la longueur d'onde n'est pas précisée par l'auteur), T_1 étant la température en degrés Kelvin, obtenue sans filtre absorbant, et T_2 la température apparente observée au travers du filtre.

De nombreux auteurs ont adopté l'échelle de température de Kanolt, qu'on pouvait considérer comme basée, du moins théoriquement, sur l'échelle pratique internationale de température de 1948. Mais la méthode de Kanolt a été critiquée par Schneider (63), car Kanolt n'a pas utilisé un rayonnement parfaitement monochromatique, et Schneider propose d'effectuer la correction par la formule de Foote (64)

$$\frac{1}{S} - \frac{1}{\theta} = A = \frac{\lambda_1 \log T_1}{C_2 \log e}$$

dans laquelle θ est la température en degré Kelvin, mesurée sans filtre absorbant, et S la température apparente mesurée au travers du filtre. λ_1 est la longueur d'onde à la température θ , T_1 le facteur de transmission du filtre absorbant pour la longueur d'onde λ_1 , et C_2 la seconde constante de radiation.

Foote donnait la valeur de A en fonction de la température pour des filtres absorbants similaires à ceux employés par Kanolt, et Schneider retrouvait finalement comme point de fusion du platine 1769° C. De plus, il déterminait la température de fusion de l'alumine, qui serait ainsi de 2072° C, mais en précisant que ce n'est pas nécessairement la véritable température.

Le problème de l'échelle de température est encore posé à l'heure actuelle. Il a été en particulier évoqué, en septembre 1963, par Walker au cours du Symposium sur la Technologie des Hautes Températures (65). Il apparaît qu'à la suite de déterminations récentes effectuées au moyen de la thermométrie à gaz, la constante de Planck devrait être sensiblement modifiée (à savoir portée à 0,014388 au lieu de 0,01438, valeur jusqu'ici admise). La température de fusion de l'or serait ainsi augmentée de 1,5° C. L'auteur évoque aussi les sérieuses divergences qui existent actuellement sur le point de fusion de l'alumine, qui précisément est souvent pris comme point de référence secondaire dans l'échelle de température, et c'est notre cas.

Comme il n'y a pas de solution définitive possible à l'heure actuelle, nous ne pouvons pas affirmer que les températures de liquidus mesurées au cours du présent travail sont définitives, mais les valeurs d'étalonnage données dans les tableaux IV et V pourront permettre éventuellement, le moment venu, de calculer les corrections.

QUATRIEME PARTIE

CHAPITRE VII

APPLICATION DE LA METHODE A LA DETERMINATION DES DIAGRAMMES BINAIRES ALUMINE - ALUMINATE DE SODIUM, ALUMINE - ALUMINATE DE CALCIUM ET ALUMINE - ALUMINATE DE LANTHANE,

Comme le matériau utilisé pour la confection des creusets est le molybdène, ce choix tenant compte du fait que ce métal a un point de fusion élevé, et des propriétés mécaniques satisfaisantes, qu'il est soudable, qu'il est inerte vis à vis d'un certain nombre d'oxydes (tandis que le graphite, par contre, possède l'inconvénient de carburer facilement les oxydes), les diagrammes étudiés ne pouvaient être que ceux d'oxydes ne réagissant pas avec le molybdène aux environs de 2000° C. Parmi eux, on peut citer l'alumine, l'oxyde de lanthane et, dans une certaine mesure, la chaux et l'oxyde de sodium. La confirmation par voie thermodynamique fera l'objet de la première partie du présent chapitre.

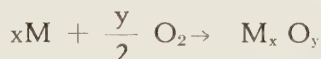
Une autre raison qui a conduit à choisir les diagrammes alumine-aluminate de sodium, alumine-aluminate de calcium et alumine-aluminate de lanthane comme première application de la méthode, est que ces systèmes ont pour particularité commune de faire apparaître chacun un composé défini, dont la formule dépend de la valence du cation de l'oxyde ajouté à l'alumine, mais dont la structure à l'état solide, déterminable par diffraction des rayons X, est la même et caractéristique. Ces composés forment un groupe connu sous le nom général d' « alumine β ». Il était donc intéressant de chercher à mettre en évidence les discontinuités correspondantes sur les liquidus (point indifférent ou point incongruent). L'étude bibliographique concernant cette alumine β fera l'objet de la deuxième partie du présent chapitre.

I. — ETUDE THERMODYNAMIQUE DE LA COMPATIBILITÉ DU MOLYBDÈNE ET DE L'ALUMINE, DE LA CHAUX, DE L'OXYDE DE LANTHANE ET DE L'OXYDE DE SODIUM.

La stabilité de l'alumine et de la chaux vis à vis du molybdène était déjà notée par Wysnyi (20), puis Budnikov et Treswjatski (21), qui étudiaient les diagrammes de phases par la méthode d'enregistrement des courbes de refroidissement, mais seulement sur des échantillons de très faibles masses.

D'autres observations expérimentales sont rappelées par Bockris, White et Mackenzie (23). Ainsi, de l'alumine mise au contact du molybdène à 2100-2300° C pendant plusieurs heures, sous vide ou sous argon, ne contiendrait en fin d'opération que moins de 0,1 % de molybdène. Des résultats du même ordre, et même encore plus favorables, sont obtenus pour les mélanges alumine-silice, et oxyde de baryum-silice à 2000° C, pour la silice à 1850° C, pour le système silice-oxyde de baryum à 1800° C, pour le système silice-chaux à 1800° C, pour le système silice-magnésie à 1800° C, etc...

On peut vérifier par calcul thermodynamique qu'aux températures de l'ordre de 2000° C, les énergies libres standard de formation des oxydes d'aluminium, de calcium, de sodium et de lanthane, sont supérieures à celles de l'oxyde de molybdène. On peut prendre pour cela les données récentes d'Alvin Glassner (66), pour une réaction de formation de l'oxyde, d'équation



Les ΔC_p sont de la forme :

$$\Delta C_p = \Delta a + \Delta b 10^{-3} T + \Delta c 10^{-6} T^2 + \frac{\Delta d 10^5}{T^2}$$

les coefficients Δa , Δb , Δc , Δd étant déterminés, soit expérimentalement, soit théoriquement, en tenant compte de certaines approximations possibles. On obtient ainsi, pour exprimer une énergie libre de formation, une équation de la forme :

$$\Delta G = \Delta H_{f289} - (2,303 \Delta a) T \log T - 1/2 (\Delta b 10^{-3}) T^2 - 1/6 \Delta c 10^{-6} T^3 - \frac{1/2 (\Delta d 10^5)}{T} - T \Delta (B-a) - \Delta A$$

qui permet les calculs d'énergie libre de formation des oxydes jusque 2500° C. Les tables figurant dans l'ouvrage d'Alvin Glassner (66) sont celles des différents coefficients Δa , Δb , etc...

Les équations ainsi obtenues pour les différents oxydes font l'objet du tableau VI, et les courbes représentatives sont représentées figure 12. En ce qui concerne le molybdène, les deux degrés d'oxydation correspondant aux oxydes MoO_2 et MoO_3 ont été considérés.

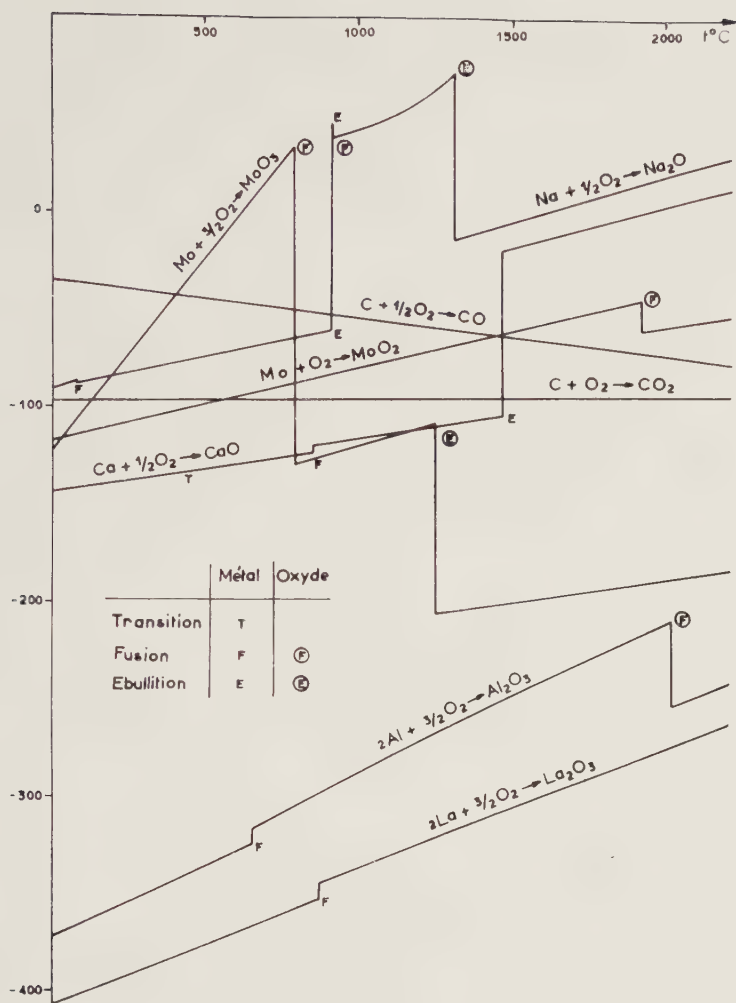


Figure 12. — Variation de l'énergie libre de formation des oxydes en fonction de la température.

On en tire les conclusions suivantes. Aucun risque d'attaque de l'alumine et de l'oxyde de lanthane par le molybdène n'est possible jusqu'à des températures d'au moins 2300° C. Pour la chaux, par contre, les deux quantités :

$$\Delta G_T \text{ MoO}_2 - \Delta G_T \text{ CaO}$$

et

$$2 \Delta G_T \text{ MoO}_3 - 3 \Delta G_T \text{ CaO}$$

sont positives.

TABLEAU VI

Coefficients des équations thermodynamiques de l'énergie libre des oxydes

Réactions	Intervalle de température	$-\Delta H_f^{298}$ kc/mole	Δa	Δb	Δc	Δd	ΔA	$-\Delta(B-a)$
$2 Al_{(s)} + 3/2 O_{2(g)} = Al_2O_{3(s)}$	298-931,7	400,2	3,84	— 1,92	—	— 4,5	— 2,704	102,47
$2 Al_{(l)} + 3/2 O_{2(g)} = Al_2O_{3(s)}$	931,7-2300	400,2	— 0,3	4,001	—	— 4,454	— 6,572	81,21
$2 Al_{(l)} + 3/2 O_{2(g)} = Al_2O_{3(l)}$	2300-2500	400,2	(6,6)	(— 0,387)	—	(2,816)	(15,506)	(120,2)
$2 Na_{(s)} + 1/2 O_{2(g)} = Na_2O_{(s)}$	298-371	99,4	0,25	— 1,23	— 1,2	0,9	0,255	32,5
$2 Na_{(l)} + 1/2 O_{2(g)} = Na_2O_{(s)}$	371-1187	99,4	— 6,34	14,42	— 5,1	0,9	0,431	— 4,3
$2 Na_{(g)} + 1/2 O_{2(g)} = Na_2O_{(s)}$	1187-1193	99,4	(1,6)	(5,3)	—	(0,9)	(— 52,22)	(98,1)
$2 Na_{(g)} + 1/2 O_{2(g)} = Na_2O_{(l)}$	1193-1600	99,4	(7,9)	(— 0,1)	—	(0,9)	(— 48,79)	(131,6)
$2 Na_{(g)} + 1/2 O_{2(g)} = Na_2O_{(g)}$	1600-2500	99,4	(0,9)	(— 0,1)	—	(0,9)	(— 8,588)	(54,8)
$Ca_{(s),\alpha} + 1/2 O_{2(g)} = CaO_{(s)}$	298-723	151,7	0,62	1,21	—	— 0,1	— 0,338	29,6
$Ca_{(s),\beta} + 1/2 O_{2(g)} = CaO_{(s)}$	723-1123	151,7	— 0,42	3,31	—	— 0,1	— 0,366	23,4
$Ca_{(l)} + 1/2 O_{2(g)} = CaO_{(s)}$	1123-1755	151,7	— 1,5	4,7	—	— 0,1	— 2,202	18,1
$Ca_{(g)} + 1/2 O_{2(g)} = CaO_{(s)}$	1755-2500	151,7	(0,9)	(4,7)	—	(— 0,1)	(— 45,07)	(60,7)
$2 La_{(s)} + 3/2 O_{2(g)} = La_2O_{3(s)}$	298-1153	428,6	4,12	— 0,51	—	— 0,5	— 1,508	92,1
$2 La_{(l)} + 3/2 O_{2(g)} = La_2O_{3(s)}$	1153-2500	428,6	(1,9)	(2,7)	—	(— 0,5)	(— 5,630)	(81,7)
$Mo_{(s)} + 3/2 O_{2(g)} = MoO_{2(s)}$	298-2200	131	(2,4)	(1,4)	—	(— 1,1)	(— 1,274)	(58,8)
$Mo_{(s)} + 3/2 O_{2(g)} = MoO_{2(l)}$	2200-2500	131	(9,2)	(— 1,6)	—	(1,9)	(7,162)	(103,6)
$Mo_{(s)} + 3/2 O_{2(g)} = MoO_{3(s)}$	298-1068	180,3	— 4,3	11,8	—	2,8	1,548	178,8
$Mo_{(s)} + 3/2 O_{2(g)} = MoO_{3(l)}$	1068-1530	180,3	(10,5)	(— 1,7)	—	(2,8)	(5,980)	(126,74)
$Mo_{(s)} + 3/2 O_{2(g)} = MoO_{3(g)}$	1530-2500	180,3	(0,2)	(— 1,7)	—	(2,8)	(54,74)	(19,4)
$C_{(s)} + 1/2 O_{2(g)} = CO_{(g)}$	298-2500	26,416	— 1,64	0,1	—	3,0	1,454	— 34,08
$C_{(s)} + 1/2 O_{2(g)} = CO_{2(g)}$	298-2500	94,052	— 4,67	4,0	— 0,83	4,0	2,489	— 33,04

La chaux ne pourra être fondue en creuset de molybdène que si elle s'y trouve en solution suffisamment diluée dans un oxyde stable tel que l'alumine, pour que son activité soit réduite à une valeur suffisamment faible. Mais comme l'activité de la chaux dans l'alumine, en fonction de sa concentration, n'est pas encore connue, il n'y a que par l'expérience que nous pourrions obtenir la concentration de chaux qu'il ne faut pas dépasser. C'est pour cette raison que le diagramme alumine-chaux n'est étudié ici qu'à partir de la composition Al_2O_3 , CaO , en se référant au résultat de Budnikov et Treswjatski (21) qui n'avaient observé aucune réaction avec le creuset de molybdène pour cette composition.

La figure 12 montre que la situation est plus délicate en ce qui concerne l'oxyde de sodium. Cet oxyde attaque pratiquement tous les métaux (67) ; même le platine ne résiste pas (68). Pour l'oxyde de sodium, encore plus que pour la chaux, il sera nécessaire d'étudier soigneusement (et cela n'est possible qu'empiriquement) le domaine de concentration qu'il n'est pas possible de dépasser. L'expérience nous a montré malgré tout qu'on pouvait atteindre pratiquement la composition Al_2O_3 , Na_2O .

II. — BIBLIOGRAPHIE RELATIVE AUX DIAGRAMMES ALUMINE-ALUMINATE DE SODIUM, ALUMINE-ALUMINATE DE CALCIUM ET ALUMINE-ALUMINATE DE LANTHANE.

Alumine β .

L'étude, par diffraction des rayons X, des mélanges trempés d'alumine et d'oxyde de sodium, préalablement chauffés à des températures de l'ordre de 1600°C , a mis en évidence, en plus des raies de l'alumine α (corindon) d'autres raies, pratiquement seules existantes lorsque la composition correspond à Na_2O , 11 Al_2O_3 . L'examen du diagramme Debye-Scherrer indique une structure cristalline typique, hexagonale. Cette structure a été longtemps considérée comme une variété allotropique du corindon, instable du fait que, par chauffage prolongé, on obtient à nouveau les raies de l'alumine α . Cette observation est d'ailleurs à l'origine de la dénomination alumine β . Mais, en réalité, l'évolution n'est due qu'à l'évaporation progressive de l'oxyde de sodium, à température élevée. Cette question a pu être précisée au cours du travail de Pablo Galan et Foster (69), qui aboutissent à la conclusion que l'alumine β est au contraire un composé très stable.

Certains auteurs ont proposé la formule Na_2O , 12 Al_2O_3 . Ridway, Klein et O Leary (70) l'avaient obtenue en préparant les mélanges par fusion, et avaient d'ailleurs abouti au même résultat, aussi bien avec l'oxyde de potassium qu'avec l'oxyde de sodium. Bragg, Gottfried

et West (71) proposaient quant à eux la formule $\text{Na}_2\text{Al}_{23}\text{O}_{35}$. L'échantillon était obtenu par refroidissement lent de l'alumine fondue, et ces auteurs pensaient que de petites quantités de magnésie ou d'oxyde de sodium étaient nécessaires pour la formation de l'alumine β . Quant à Beevers et Rosh (72), qui complétaient les déterminations aux rayons X par des mesures de densité, ils admettaient plutôt la formule $\text{Na}_2\text{Al}_{22}\text{O}_{34}$, soit Na_2O , 11 Al_2O_3 , qui est maintenant adoptée, et constataient aussi que ce composé est isomorphe de K_2O , 11 Al_2O_3 . Les dimensions du réseau cristallin qu'ils ont déterminées sont identiques à celles obtenues par Bragg, Gottfried et West (71).

La première formule, soit Na_2O , 11 Al_2O_3 , est celle qui est généralement admise. De plus, il a été montré que la structure alumine β est très générale. L'oxyde de sodium peut être remplacé par d'autres oxydes alcalins, et l'alumine peut elle-même être remplacée par l'oxyde de gallium ou l'oxyde ferrique. L'alumine β de formule Me_2O , 11 Al_2O_3 est de plus celle de la magnétoplombite PbO , 6 Fe_2O_3 .

Il a été découvert, en effet, que non seulement les oxydes alcalins peuvent former une alumine β , mais aussi les oxydes alcalino-terreux, comme la chaux, et même des oxydes trivalents comme l'oxyde de lanthane. Dans le cas de la chaux, la formule du composé défini est CaO , 6 Al_2O_3 . Roth et Hasko (73) ont déterminé les paramètres de la structure hexagonale. Le même résultat est obtenu en substituant le strontium, ou le baryum, au calcium. C'est ainsi que la formule SrO , 6 Al_2O_3 a été confirmée par Adelskold (74).

Toropov et Stukalova (75), en fondant l'aluminate de baryum avec du carbonate de sodium ou de potassium, et en traitant ensuite le produit à l'acide chlorhydrique, ont décelé une autre variété d'alumine β formée par les oxydes alcalins, mais dont la formule n'est plus Na_2O , 11 Al_2O_3 ou K_2O , 11 Al_2O_3 , mais Na_2O , 6 Al_2O_3 ou

K_2O , 6 Al_2O_3 .

Récemment, Théry et Briançon (76 et 77) ont décrit, à la suite d'études aux rayons X, un composé de formule Na_2O , 5 Al_2O_3 , mais dont la non stoechiométrie est certaine, et qui comprend la composition Na_2O , 6 Al_2O_3 décrite par Toropov et Stukalova (75). Les produits sont obtenus par chauffage, au-dessus de 1050°C , d'un mélange en proportions convenables d'alumine α et d'aluminate NaAlO_2 . Le diagramme Debye-Scherrer est complexe, mais il présente des analogies avec celui de l'alumine β Na_2O , 11 Al_2O_3 . Certaines raies sont en effet communes, en particulier deux raies intenses à $11,5\text{ \AA}$ et $5,6\text{ \AA}$. Les mailles élémentaires sont pourtant différentes.

	a $\text{\AA}$	c $\text{\AA}$
Na_2O , 11 Al_2O_3	5,59	5,61
Na_2O , 5 Al_2O_3	22,49	33,95

Thery et Briançon (76 et 77) montrent de plus que le composé Na_2O , 5 Al_2O_3 n'est stable que jusqu'à 1200°C ; au-dessus de cette température, les paramètres et la formule varient sensiblement. Par exemple, la composition du composé chauffé pendant 40 heures à 1350°C devient Na_2O , 7 Al_2O_3 . Les auteurs concluent que Na_2O , 5 Al_2O_3 n'est pas une phase stoechiométrique, mais elle comprend la composition Na_2O , 6 Al_2O_3 . De toute façon, l'existence d'un composé Na_2O , 6 Al_2O_3 est certaine.

L'alumine β à base de lanthane a été découverte beaucoup plus récemment, en 1958, par Roth et Hasko (73). Ces auteurs étudiaient aux rayons X des mélanges d'oxyde de lanthane et d'alumine dans des rapports molaires 1/8, 1/10, 1/11, 1/12, 1/14, 1/16 et 1/19, mélanges qui avaient été comprimés, chauffés à 1800°C pendant une heure et trempés. Pour les compositions 1/10, 1/11 et 1/12, les auteurs n'observent qu'une structure, et elle est du type alumine β . Pour les compositions 1/14, 1/16 et 1/19, ils observent une petite quantité d'alumine α en plus de l'alumine β , et pour la composition 1/8, la plus riche en oxyde de lanthane, ils retrouvent les raies de l'aluminate LaAlO_3 .

La série des composés alumine β est donc vaste. C'est pourquoi il nous a semblé intéressant d'étudier les liquidus des diagrammes, pour vérifier qu'à chaque alumine β correspond bien une fusion caractéristique, soit congruente, soit incongruente.

Jusqu'ici l'état de la détermination des liquidus était le suivant :

1) *Système alumine-aluminate de sodium.*

Aucun liquidus n'a encore été publié. La seule méthode qui était utilisée est celle de trempage avec examen des phases par microscopie ou par diffraction des rayons X. Les résultats obtenus ne concernent par conséquent que l'état solide. Mais ils ont permis de reconnaître l'alumine β .

2) *Système alumine-aluminate de calcium.*

Le système alumine-chaux a un très grand intérêt industriel pour les laitiers et les liants hydrauliques par exemple. C'est pourquoi d'ailleurs la littérature concernant le diagramme alumine-chaux est volumineuse. Mais la plupart du temps elle est imprécise. Nous n'en retiendrons que les points essentiels.

La fusion congruente de la composition Al_2O_3 , CaO , qui a la structure des spinelles, était déjà reconnue par Rankin et Wright (78), puis par Wartenberg, Reusch et Saran (79), qui situaient le point indifférent à 1600°C . Ces auteurs avaient indiqué, en plus de cet aluminate, deux composés de formule 3 CaO , 5 Al_2O_3 et 3 CaO , 16 Al_2O_3 , respectivement monoclinique et hexagonal. Mais il est définitivement montré, à l'heure actuelle, que les formules des deux composés sont en réalité CaO , 2 Al_2O_3 et CaO , 6 Al_2O_3 . Les premières compositions

ne correspondent pas à des composés définis purs. La formule CaO , $2 \text{Al}_2\text{O}_3$ pour le premier composé, a été reconnue par Tavasci (1937) (80), Lagerqvist, Wallmark et Westgren (1937) (81), Goldsmith (1948) (82), Filonenko et Laurov (1950) (83), et Gorla et Burdese (1951) (84). Sa fusion est congruente (88), le point indifférent se situant à 1750°C . La formule CaO , $6 \text{Al}_2\text{O}_3$ pour le second composé (type d'alumine β) est confirmée par Lagerqvist, Wallmark et Westgren (81) Toropov et Stukalova (1939) (75 et 85), et Filonenko et Laurov (83). Sa fusion est incongruente, le point péritectique se situant, d'après Filonenko et Laurov (83), à 1840°C .

Le seul liquidus déterminé directement par enregistrement des courbes de refroidissement est dû à Wysnyi (20). Il est rappelé sur la figure 13. Non seulement l'auteur n'opérait que sur des échan-

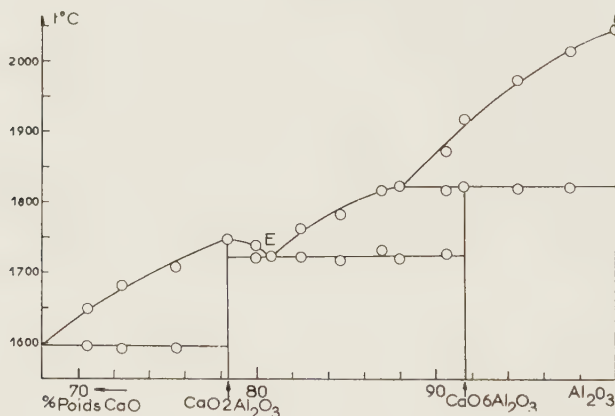


Figure 13. — Diagramme $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3$ d'après Wysnyi

tillons de quelques grammes, mais il n'a effectué que quatre mesures au-dessus de 1820°C , sans qu'aucune discontinuité de liquidus n'ait été mise en évidence dans ce domaine de température. Cet auteur confirmait que la fusion du composé CaO , $2 \text{Al}_2\text{O}_3$ est congruente, le point indifférent se situant à 1745°C . Quant à la fusion incongruente du composé CaO , $6 \text{Al}_2\text{O}_3$, il la situait à 1820°C .

3) Système alumine-aluminate de lanthane.

L'aluminate de lanthane LaAlO_3 est un composé défini bien connu. Sa structure est décrite comme étant soit monoclinique (86), soit hexagonale (87), soit très proche du système cubique (88). Mais elle est de toute façon très caractéristique, du même type que la perovskite, tandis que l'oxyde de lanthane pur est hexagonal.

Le point de fusion de cet aluminate n'est cependant pas connu, car il se situe très au-dessus de 2100°C , et on ne sait pas non plus si sa fusion est congruente ou incongruente. Il semble en effet que seuls Wartenberg et Reusch (89) aient donné une ébauche du diagramme, et 2050°C pour Al_2O_3 . Le seul point singulier noté est un point eutectique à 1870°C environ, vers 75 % d'alumine. Mais aucun composé défini n'apparaît sur le diagramme. Or l'existence d'un au moins est certaine puisqu'un type d'alumine β a été découvert par Roth et Hasko (73).

CHAPITRE VIII

DETERMINATION DES LIQUIDUS DES DIAGRAMMES ALUMINE-ALUMINATE DE SODIUM ALUMINE-ALUMINATE DE CALCIUM ALUMINE-ALUMINATE DE LANTHANE

L'étude des systèmes alumine-aluminate de sodium, et alumine-aluminate de calcium n'a été effectuée qu'entre les compositions aluminate pur et alumine pure, compte tenu des considérations thermodynamiques précédentes. L'étude du système alumine-aluminate de lanthane a dû elle aussi être limitée, car le point de fusion de l'oxyde de lanthane est inaccessible. Le liquidus de ce dernier système n'a pu être déterminé qu'entre 35 et 100 % en poids d'alumine.

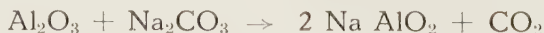
I, — CHOIX ET PRÉPARATION DES PRODUITS

1) *Alumine.*

L'alumine servant à la confection des mélanges est la même que celle utilisée pour l'étalonnage du couple. Elle est obtenue par calcination de l'alun d'ammonium (chapitre VI).

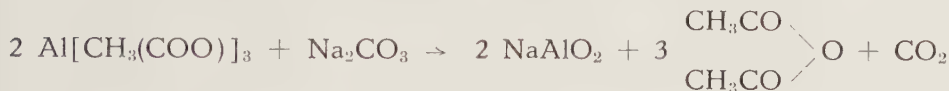
2) *Préparation de l'aluminate de sodium.*

On peut se procurer de l'oxyde de sodium dans le commerce, mais les échantillons disponibles n'ont pas une pureté suffisante. Aussi l'aluminate est-il préparé par frittage en quantité stoechiométrique d'alumine (calcination de l'alun d'ammonium), et de carbonate de sodium RP, qui réagissent selon l'équation



Le carbonate est préalablement calciné à 200° C, et l'alumine à 1300° C. Leur mélange est effectué au mortier, puis tamisé. Il est ensuite comprimé sous forme de pastilles, qui sont frittées à 1350° C pendant huit heures. On remarque que le produit fritté accuse une perte de poids de 1,5 à 1,7 %, qui ne peut être attribuée qu'à la volatilité de l'oxyde de sodium, et qu'il semble très difficile d'éviter.

Une méthode de préparation de l'aluminate de sodium, fréquemment utilisée (90) consiste à faire réagir le carbonate de sodium et l'acétate d'aluminium. La réaction, effectuée à 800° C. s'écrit :



L'acétate de sodium se présente sous forme d'une poudre très facilement hydrolysable. Nous avons adopté cette méthode au début du présent travail, mais nous l'avons finalement abandonnée au profit de la précédente, car l'aluminate obtenu contient un excès d'alumine.

3) Préparation des mélanges d'alumine et de chaux.

Les mélanges d'alumine et de chaux sont, par contre, préparés par pesée des deux oxydes Al_2O_3 et CaO dans la proportion voulue. Tandis que dans le cas de l'oxyde de sodium, la préparation préalable de l'aluminate s'avérerait nécessaire, pour stabiliser l'oxyde de sodium, elle ne l'est plus dans le cas de la chaux. Le produit utilisé est un produit RP préalablement calciné à 1350 C pendant huit heures, et conservé sous atmosphère sèche d'azote. Les pesées sont elle-mêmes faites sous la boîte à gants en atmosphère d'azote.

4) Préparation des mélanges d'alumine et d'oxyde de lanthane.

L'oxyde de lanthane utilisé est un produit Pêchiney certifié à 99,8-99,9 % minimum, et calciné à 1350° C. La préparation des mélanges ne demande pas de précautions spéciales.

II. — ETUDE DU DIAGRAMME ALUMINE-ALUMINATE DE SODIUM

La difficulté rencontrée pour la détermination de ce diagramme est la volatilité du composant Na_2O , qui risque de modifier rapidement la composition du mélange étudié.

Nous avons pu constater cependant que l'erreur n'est sensible que dans la portion du diagramme la plus riche en Na_2O , au voisinage de la composition Al_2O_3 , Na_2O . La répétition de l'enregistrement des courbes de refroidissement permet d'évaluer à 15° C l'erreur maximale commise sur la température de liquidus.

TABLEAU VII
Diagramme $\text{NaAlO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$

% en poids d' Al_2O_3	Liquidus °C	Cristallisation eutectique	1 ^{re} transformation péritectique	2 ^e transformation péritectique
0	1560	1467		
5	1572	1413		
10	1562	1417		
12,5	1526	1416		
15	1480	1398		
16,25	1526	1402		
17,50	1533	1403		
20	1550	1421		
25	1553	1415		
30	1572	1412		
35	1679	1410	1578	
40	1677	1405	1567	
45	1751	1413	1593	
50	1811	1412	1577	
55	1886	1408	1570	
60	1908	1410	1568	
65	1928	1411	1577	
70	1955	1403	1563	
75	1986	1408	1577	
80	1999		1584	
82,5	1998		1600	
85	2006		1576	1998
87,5	2022			1972
90	2031			1998
95	2044			1993
100	2050			

Un autre inconvénient de la volatilité de l'oxyde de sodium, dans le domaine de composition très riche en Na_2O , est que ce produit se dépose en particulier sur les perles isolantes du protège-couple, et cause un court-circuit. La f.é.m. indiquée par le thermocouple est alors instable.

Par contre, au-dessus de 30 % en poids d'alumine (moins de 70 % d'aluminate), on n'observe plus de dépôt d'oxyde sur les parties froides du four, et la répétition de l'enregistrement des courbes de refroidissement indique que les points du liquidus sont reproductibles.

On peut signaler que les pertes en oxyde de sodium de ses mélanges avec l'alumine, entre 1400 et 1500° C, ont été étudiées par Brown-miller et Boque (91). Ces pertes sont faibles lorsque la teneur en oxyde de sodium est faible, car il se trouve alors à l'état combiné.

La volatilité de l'oxyde de sodium des mélanges riches en aluminate est la cause d'une seconde difficulté. En effet, quand le bain com-

mence à fondre, les vapeurs d'oxyde de sodium ont tendance à repousser hors du creuset les pastilles de mélange non encore fondues. Finalement, ces pastilles se collent au creuset et forment un bouchon. Cet inconvénient est évité en chauffant le mélange le plus rapidement possible, et en perçant au préalable les pastilles en leur centre.

Les points de fusion obtenus constituent le tableau VII. Ce n'est qu'en dessous de 30 % en poids d'alumine que la précision peut être

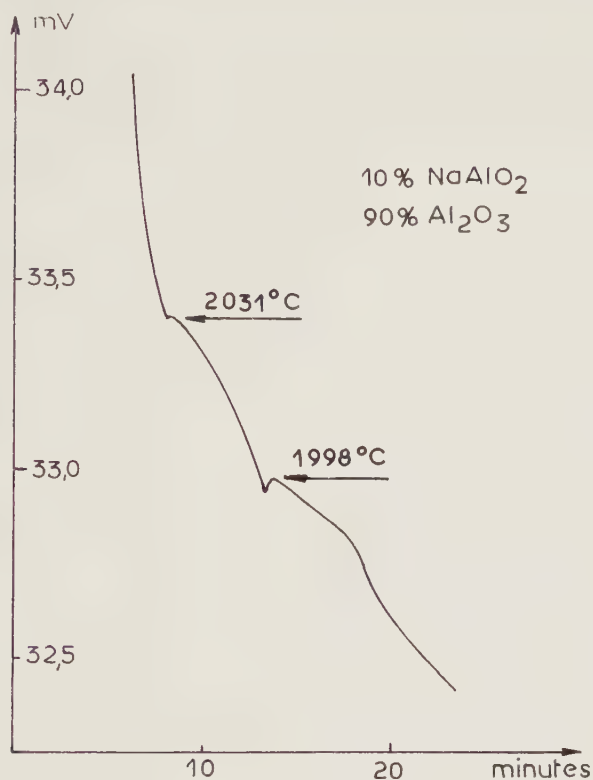


Figure 14. — Courbe de refroidissement du mélange
10 % NaAlO_2 — 90 % Al_2O_3 .

considérée comme assez faible, à cause de l'évaporation de Na_2O . Mais les arrêts thermiques, aussi bien ceux qui correspondent à une cristallisation primaire que ceux qui correspondent à une cristallisation eutectique ou péritectique, sont toujours très marqués.

La figure 14 reproduit, pour exemple, la courbe de refroidissement obtenue pour la composition 90 % Al_2O_3 -10 % NaAlO_2 . Elle met nettement en évidence la cristallisation de l'alumine β , comme cela sera précisé dans la discussion ultérieure.

III. — ETUDE DU SYSTÈME ALUMINE-ALUMINATE DE CALCIUM ET DU SYSTÈME ALUMINE-ALUMINATE DE LANTHANE

Nous avons déjà indiqué que le point de fusion de l'aluminate de calcium est adopté au cours du présent travail comme point fixe d'éta-
lonnage du couple. Effectivement, nous vérifions que ce point de
fusion est très reproductible, et il en est de même d'ailleurs pour toutes
les compositions étudiées de la portion riche en alumine du dia-
gramme.

La volatilité des mélanges est ici négligeable, et cela est confirmé
par le fait (voir plus loin) que nous retrouvons exactement les deux

TABLEAU VIII
Diagramme $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3$

% en poids d' Al_2O_3	Liquidus	1 ^{re} cristallisa- tion eutec- tique	2 ^e cristallisa- tion eutec- tique	Transforma- tion allotro- pique	Transforma- tion péritec- tique
64,51	1600				
66,28	1628	1592			
68,06	1680	1590			
69,83	1713	1590			
71,60	1737	1590			
73,38	1754	1590			
75,15	1768	1590			
76,93	1777	1590			
78,04	1779				
78,70	1781		1774		
79,59	1782		1775		
80,48	1797		1774		
81,36	1810		1768		
82,25	1821		1776		
84,03	1833		1774		
85,80	1858		1774	1834	
87,57	1881		1774	1833	
89,35	1901		1772	1833	
91,12	1911		1774	1832	1904
92,01	1931			1833	1903
92,90	1940			1832	1898
93,78	1965				1903
94,67	1985			1827	1899
96,45	2013			1825	1899
98,22	2030			1826	1901
100	2050				

compositions CaO , $2 \text{ Al}_2\text{O}_3$ et CaO , $6 \text{ Al}_2\text{O}_3$ des deux composés définis signalés dans la littérature.

La caractéristique des courbes de refroidissement des mélanges alumine-chaux est qu'elles font apparaître la plupart du temps une surfusion importante, qui rend difficile la détermination exacte des points de cristallisation. Il était nécessaire de la réduire. Pour cela, nous avons réalisé une agitation plus efficace, en introduisant dans le mélange des morceaux de fil de molybdène, de 1 mm de long et de 0,5 mm de diamètre.

Aucune difficulté particulière n'est apparue non plus au cours de la détermination du diagramme alumine-aluminate de lanthane. La volatilité est négligeable. Les arrêts thermiques sont toujours très nets et très reproductibles.

Les valeurs expérimentales concernant ces deux diagrammes sont rassemblées dans les tableaux VIII et IX.

TABLEAU IX
Diagramme $\text{La}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3$

% en poids d' Al_2O_3	Liquidus °C	Cristallisation eutectique °C	Transformation péritectique °C
35	2025	1756	
40	1957	1749	
45	1879	1756	
50	1796	1762	
55	1781	1762	
57,5	1809	1762	
60	1829	1760	
62,5	1843	1760	
65	1852	1762	1888
67,5	1921	1760	1857
70	1937	1762	1859
75	1953	1759	1859
80	1969	1760	1850
85	1986	1747	1839
90	2007	1750	1834
95	2030	1740	1851
100	2050		

CHAPITRE IX

DESCRIPTION DES LIQUIDUS DES SYSTEMES ALUMINE-ALUMINATE DE SODIUM, ALUMINE-ALUMINATE DE CALCIUM ET ALUMINE-ALUMINATE DE LANTHANE

Les trois diagrammes tracés à partir des valeurs expérimentales rassemblées dans les tableaux VII, VIII et IX constituent les figures 15, 16 et 17.

I. — LE DIAGRAMME ALUMINE-ALUMINATE DE SODIUM

Le liquidus comporte un point indifférent, qui correspond à la composition Al_2O_3 , Na_2O (aluminate). Il apparaît cependant comme étant un peu décalé vers les compositions plus riches en alumine, ce qui s'explique par la volatilité, précédemment signalée, de l'oxyde de sodium. A partir de ce point indifférent, la chute du liquidus est abrupte, et on aboutit à un point eutectique situé à 13 % en poids d'alumine (87 % en poids d'aluminate). Quant à la cristallisation eutectique, elle est observée à la température constante de $1410 \pm 10^\circ \text{C}$, depuis la composition Al_2O_3 , Na_2O jusque 75,5 % en poids de Al_2O_3 (24,5 % en poids de NaAlO_2). Le fait qu'aucune trace de cristallisation eutectique n'apparaît au-delà de cette dernière composition est confirmé par la diminution progressive des longueurs de palier en-deçà.

En plus du point eutectique, le liquidus présente deux discontinuités très marquées. L'une, à 35 % en poids d'alumine, qui peut correspondre à une fusion incongruente, le palier de température correspondant étant observé à $1580 \pm 10^\circ \text{C}$, jusque 85 % en poids de Al_2O_3 . L'autre se situe au voisinage de 83 % en poids de Al_2O_3 , et la transformation correspondante est nettement visible sur toutes les courbes de refroidissement, jusque 100 % en poids de Al_2O_3 , d'autant plus qu'elle est précédée d'une surfusion. La longueur du palier de tempé-

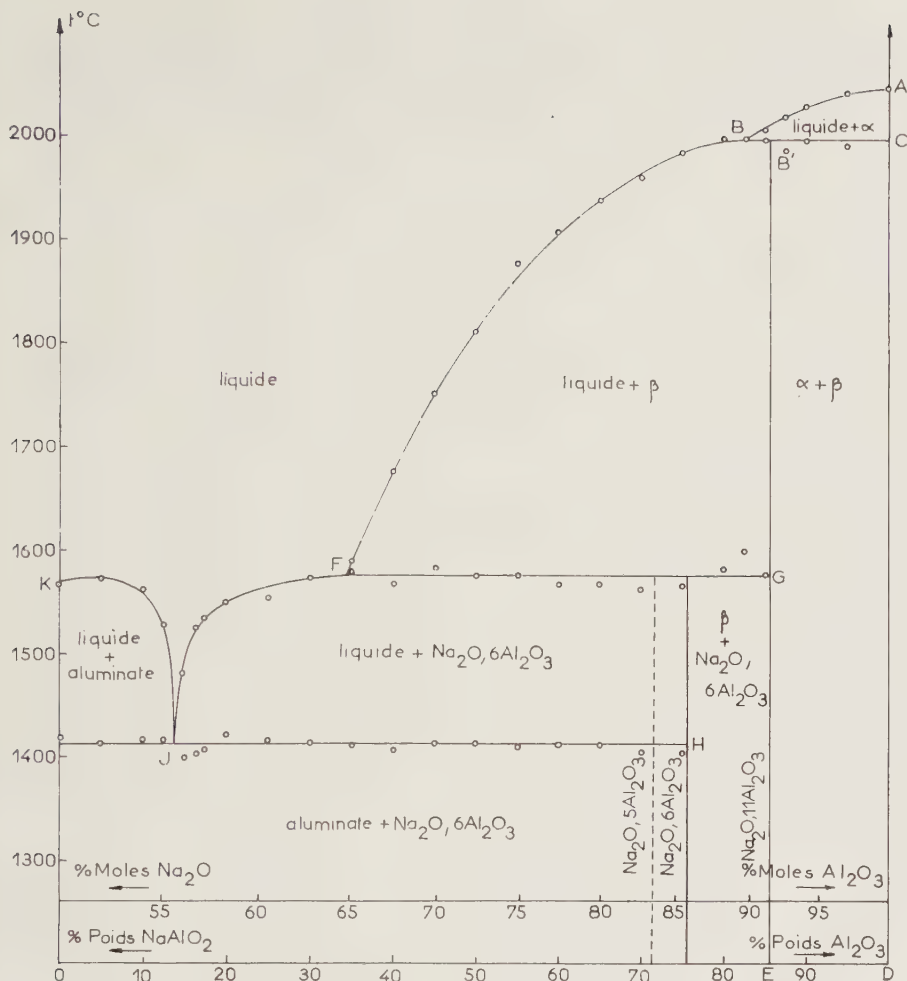


Figure 15. — Diagramme NaAlO_2 — Al_2O_3

rature à 2000°C diminue lorsque la teneur en alumine augmente. Par contre, les deux transformations à 1410 et 1580°C ne sont plus visibles entre 85 et 100% en poids d'alumine.

II. — LE DIAGRAMME ALUMINE-ALUMINATE DE CALCIUM

Le liquidus présente deux points indifférents, correspondant aux compositions CaO , Al_2O_3 et CaO , $2\text{Al}_2\text{O}_3$. Les températures respectives sont 1600 et 1730°C . Le point eutectique intermédiaire a pour

coordonnées 34,25 % de CaO, 65,75 % de Al_2O_3 et 1950° C. La cristallisation eutectique apparaît très nettement, à la température constante de 1590° C, sur toutes les courbes de refroidissement, depuis la composition $\text{CaO}, \text{Al}_2\text{O}_3$ jusque $\text{CaO}, 2 \text{Al}_2\text{O}_3$. A partir de la com-

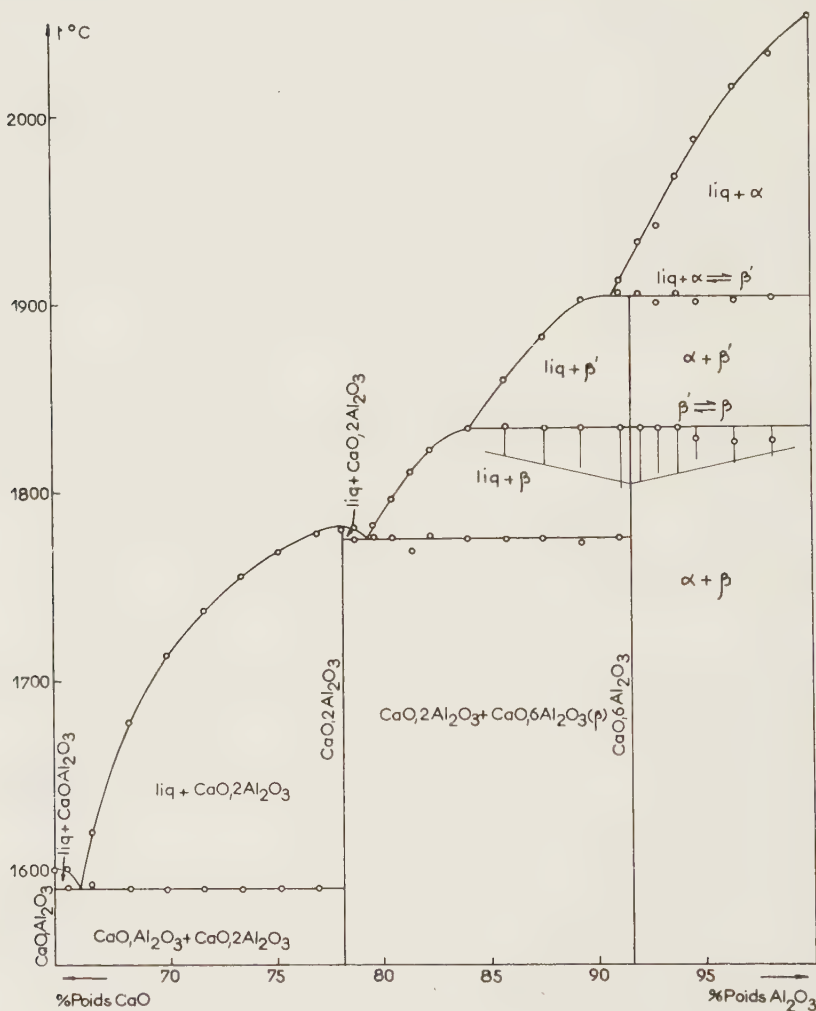


Figure 16. — Diagramme $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3$

position $\text{CaO}, 2 \text{Al}_2\text{O}_3$ la cristallisation eutectique à 1590° C est remplacée par une autre cristallisation eutectique à 1775° C, cette température étant elle-même reproductible, et elle cesse à la composition

The diagram is a phase diagram for the La_2O_3 - Al_2O_3 system. The y-axis represents temperature in $^{\circ}\text{C}$, and the x-axis represents the composition in terms of $\% \text{Poids } \text{La}_2\text{O}_3$ (ranging from 20 to 100) and $\% \text{Poids } \text{Al}_2\text{O}_3$ (ranging from 0 to 80). The diagram shows several phase regions: "Liquide", "Liquide + α ", "Liquide + β ", and " $\alpha + \beta$ ". Key phase boundaries and compositions are labeled, including LaAlO_3 , $\text{La}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{La}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{Al}_2\text{O}_3$, and $\text{La}_2\text{O}_3 \cdot 12\text{Al}_2\text{O}_3$. The diagram also indicates the presence of "Liquide + LaAlO_3 " and "Liquide + α " regions. The α and β phases are shown as solid solutions of LaAlO_3 and Al_2O_3 respectively, with the $\alpha + \beta$ region being a narrow solvus.

nets, et même suffisamment marqués pour qu'il soit possible de déterminer le diagramme de longueurs de paliers, dont le maximum se situe à la composition $\text{CaO}, 6 \text{ Al}_2\text{O}_3$. La seconde discontinuité du liquidus se situe à 1903°C . Elle marque aussi le début d'une ligne à variance nulle, mais les arrêts thermiques correspondants sont maintenant très faibles, bien que nets, et il n'est plus possible de tracer un diagramme de longueurs de paliers.

On remarque que le liquidus que nous obtenons se trouve sensiblement plus élevé que ceux de Filonenko (83) et Wysnyi (20). Mais les mêmes composés définis, à savoir CaO , $2 \text{Al}_2\text{O}_3$ et CaO , $6 \text{Al}_2\text{O}_3$ sont retrouvés.

III. — LE DIAGRAMME ALUMINE-ALUMINATE DE LANTHANE

Dans le domaine de composition étudié, on n'observe, à l'exclusion du point eutectique situé à 52 % en poids d'alumine, qu'une discontinuité de liquidus, à 64 % en poids d'alumine et 1850°C . La cristallisation eutectique est observée à la température constante de 1760°C , sur tout le domaine de compositions étudié, et on vérifie que le maximum de longueur de palier correspond bien au point eutectique. La discontinuité observée à 1850°C marque le début d'une ligne à variance nulle et l'arrêt thermique correspondant est très marqué sur toutes les courbes de refroidissement, entre 64 et 100 % d'alumine. Le maximum de longueur de palier se situe vers 75 % en poids d' Al_2O_3 .

CHAPITRE X

DISCUSSION DES RESULTATS

I. — LE DIAGRAMME ALUMINE-ALUMINATE DE SODIUM

Le liquidus du diagramme alumine-aluminate de sodium confirme l'existence des deux aluminés β , de formules $\text{NaO}, 11 \text{Al}_2\text{O}_3$ et $\text{Na}_2\text{O}, 6 \text{Al}_2\text{O}_3$, dont on sait par ailleurs que les structures hexagonales sont voisines. Sur la figure 16 le symbole β est réservé à la première composition. Les fusions des deux aluminés β sont incongruentes, et se situent respectivement à 1998 et 1590° C. Leurs compositions sont confirmées par les abscisses des deux extrémités G et H des deux lignes à variance nulle FG et JH. La ligne verticale en pointillé rappelle la composition $\text{Na}_2\text{O}, 5 \text{Al}_2\text{O}_3$ étudiée par Théry et Briançon (76 et 77), mais qui apparaît comme une phase non stoechiométrique, et qui comprend en particulier le composé $\text{Na}_2\text{O}, 6 \text{Al}_2\text{O}_3$.

Les mélanges étudiés avaient été conservés, après enregistrement des courbes de refroidissement, en vue d'une vérification des phases par diffraction des rayons X. Il faut remarquer cependant que ces mélanges n'ont pas subi de véritable trempe, mais seulement un refroidissement assez lent, dont la vitesse était limitée par l'inertie thermique du four. L'analyse a été faite à l'aide d'un appareil Siemens-Kristalloflex IV, associé à un diffractomètre muni d'un tube compteur Geiger-Muller, d'une anti-cathode en fer, et d'un filtre de manganèse. Les plaquettes d'échantillons étaient préparées en tassant le produit finement broyé dans un alvéole cylindrique. L'alumine α de comparaison était celle obtenue par décomposition de l'alun d'ammonium, puis calcination pendant quatre heures à 1500° C. Les résultats sont rassemblés dans le tableau X, qui montre que les mélanges analysés sont constitués d'alumine α et d'alumine β lorsque les teneurs initiales en alumine sont supérieures à 82,5 % en poids ; soit d'alumine β et d'aluminate pour des teneurs initiales inférieures en alumine. Chaque flèche du tableau X indique la croissance de la concentration de la phase considérée. Les intensités relatives des raies de l'alumine α correspondent bien à celles de l'échantillon témoin. Mais les intensités relatives des raies de l'alumine β ne correspondent pas aux valeurs

connues. Cela peut être dû à une forte orientation préférentielle des cristaux d'alumine β , que le broyage a été impuissant à réduire totalement.

Donc, ces examens aux rayons X n'ont fait apparaître que trois phases :

- la phase alumine α (corindon),
- la phase aluminate (composé Al_2O_3 , Na_2O),
- une phase alumine β .

Cela s'explique par le fait que les deux aluminas β (composé Na_2O , 11 Al_2O_3 et Na_2O , 6 Al_2O_3) ont des structures très voisines, qui ne peuvent être que très difficilement différenciées par la diffraction des rayons X.

TABLEAU X

Echantillons		Phases présentes		
Al_2O_3 %	NaAlO_2 %	Alumine α Al_2O_3 α	Alumine β 11 Al_2O_3 , Na_2O	Aluminate NaAlO_2
90	10	+	+	
87,5	12,5	+	+	
85	15	+	+	
82,5	17,5	+	+	
80	20		+	
75	25		+	+
70	30		+	+
65	35		+	+
60	40		+	+
50	50		+	+
40	60		+	+
20	80		+	+
17,5	82,5		+	+
15	85		+	+
12,5	87,5		+	+
5	95		+	+
0	100		+	+

II. — LE DIAGRAMME ALUMINE-ALUMINATE DE CALCIUM

La figure 16 montre que la fusion de l'alumine β de formule CaO , 6 Al_2O_3 est elle aussi incongruente. La discontinuité de liquidus correspondante est celle qui est située à 1833° C. Cela est prouvé par le

fait que la longueur maximale de palier de la ligne à variance nulle à 1833° C correspond à la composition $\text{CaO}, 6 \text{Al}_2\text{O}_3$.

Une difficulté subsiste alors en ce qui concerne l'interprétation de la discontinuité de liquidus située à 1900° C. Cette discontinuité est d'ailleurs confirmée par le fait qu'elle marque le début d'une ligne à variance nulle allant jusqu'à l'alumine pure. La différence avec la ligne à 1833° C est cependant que les arrêts thermiques correspondants sont faibles, et trop faibles pour permettre le tracé d'un diagramme de longueurs de paliers. L'établissement d'un programme précis de trempe et d'examen des phase aux rayons X, pour le domaine de température situé au-dessus de 1833° C, serait sans doute très utile. Mais ce programme n'a pas pu être réalisé dans le cadre du présent travail. Nous sommes par conséquent contraints de nous limiter à proposer une explication en remarquant que la ligne à variance nulle à 1833° C se prolonge jusqu'à l'alumine pure. Le composé $\text{CaO}, 6 \text{Al}_2\text{O}_3$ se formerait dès 1903° C au refroidissement des mélanges très riches en alumine, mais sous une forme très mal cristallisée, sans dégagement appréciable de chaleur. La véritable cristallisation s'effectuerait à 1833° C. Autrement dit, cette ligne de transformation à 1833° C ne serait qu'une sorte de ligne de transformation allotropique.

III. — LE DIAGRAMME ALUMINE-ALUMINATE DE LANTHANE

Les arrêts thermiques correspondant à la ligne à variance nulle à 1855° C de ce diagramme sont très marqués, et le tracé du diagramme de longueurs de paliers est possible (figure 17). Il apparaît ainsi clairement que la longueur maximale correspond à une composition très voisine de la formule $\text{La}_2\text{O}_3, 11 \text{Al}_2\text{O}_3$, et ce résultat confirme l'existence de l'alumine β découverte par Roth et Hasko (73).

Etant donné que le point de fusion de l'aluminate LaAlO_3 n'a pas été accessible, nous avons voulu vérifier que la deuxième phase constituant le mélange eutectique, qui cristallise à 1760° C, est bien cet aluminate. A cet effet, les mélanges sur lesquels ont porté les analyses thermiques ont été étudiés par diffraction des rayons X, mais cette fois à l'aide d'un appareil Dictyobloc CGR (raies $\text{K}\alpha$ du cuivre). Comme dans le cas des mélanges alumine-aluminate de sodium, les mélanges étudiés n'avaient pas été refroidis suffisamment vite pour qu'on puisse les considérer comme trempés.

Toutes les raies obtenues ont pu être identifiées en utilisant les données de Donnay (92) et de Roth et Hasko (73). Les raies de l'oxyde de lanthane pur n'ont été observées pour aucun des mélanges, ce que nous avons d'ailleurs confirmé en enregistrant séparément le diagramme de l'oxyde pur. Par contre, les raies de l'aluminate LaAlO_3 sont très nettes pour tous les mélanges étudiés. Enfin, les raies de l'alumine α et celles de l'alumine β sont aussi très nettes. L'en-

semble des résultats fait l'objet du tableau XI, qui montre que la composition de l'alumine β se situe bien aux environs de 75 % en poids de Al_2O_3 , qui correspond à une formule voisine de $\text{La}_2\text{O}_3, 11 \text{ Al}_2\text{O}_3$.

Le long de la ligne d'abscisses de la figure 17, sont rappelées par des flèches les compositions étudiées aux rayons X par Roth et Hasko (73), et leurs résultats. De même, les résultats de nos propres examens aux rayons X sont rappelés le long des flèches inscrites le long du liquidus.

TABLEAU XI

% en poids Al_2O_3	LaAlO_3	Alumine β	$\text{Al}_2\text{O}_3 \alpha$
35	+	+	
55	+	+	
62,5	+	+	
70	+	+	
75	+	+	+
80	+	+	+
85	+	+	+
90	+	+	+
95	+	+	+

La discussion de ce diagramme laisse cependant elle aussi subsister une difficulté. En effet, au-delà de 75 % en poids d'alumine, tous les mélanges devraient être en principe complètement solidifiés en dessous de 1855°C . Or une transformation apparaît à 1760°C , qui est la cristallisation eutectique, alors que l'extrémité de la ligne eutectique devrait se situer à la composition de l'alumine β et non pas à l'alumine pure. Mais nous remarquons que les raies de diffraction des rayons X de l'aluminate LaAlO_3 , bien que très faibles, apparaissent jusqu'au moins 90 % en poids d'alumine, qui a été la dernière composition étudiée. Il est donc certain qu'une décomposition partielle de l'alumine β s'effectue à la température eutectique dans les conditions de l'analyse thermique, au cours de laquelle les mélanges ne sont refroidis qu'à une vitesse très réduite. Au contraire, dans les mélanges de proportions molaires 1/14, 1/16 et 1/19 étudiées par Roth et Hasko (81,4, 83,4 et 85,6 % en poids d'alumine respectivement), mélanges qu'on peut supposer avoir été trempés à partir de 1800°C , cette décomposition ne s'est pas produite, et les seuls composés formant les mélanges sont l'alumine α et l'alumine β .

CONCLUSION GENERALE

Un appareillage permettant la détermination, jusque 2100° C, des liquidus des diagrammes de phases, par la méthode d'enregistrement des courbes de refroidissement, est actuellement au point. Cela a été possible grâce à l'apparition récente, sur le marché, des couples d'alliages tungstène-rhénium. L'expérience nous montre que ces couples sont comparables, sinon supérieurs, quant à leurs qualités, au couple platine-platine rhodié. Ils permettent d'ailleurs d'atteindre des températures notablement plus élevées que le couple platine-platine rhodié.

Si l'on excepte le cas des mélanges riches en oxyde de sodium, dont la volatilité est une cause d'erreur, la précision obtenue, entre 1600 et 2100° C est de 5 degrés, sinon meilleure, et cette précision est très comparable à celle qu'il est possible d'obtenir jusque 1100° C, à savoir un degré.

Le choix du molybdène pour la confection des creusets limite la nature des mélanges expérimentables. Mais le nombre de diagrammes à déterminer, même avec cette restriction, est grand, comme le montre la littérature, et le présent travail n'est qu'une première étape.

Les systèmes que nous avons étudiés comme première application de la méthode, à savoir les systèmes alumine-aluminate de sodium, alumine-aluminate de calcium et alumine-aluminate de lanthane, ont comme particularité commune de former des composés riches en alumine, dont la structure hexagonale est pratiquement la même, et qui appartiennent au groupe des aluminés β . Nous avons montré que les différentes aluminés β rencontrées ont une fusion incongruente, les discontinuités de liquidus correspondantes étant très nettes, et les lignes à variance nulle bien définies.

BIBLIOGRAPHIE

1. M. ROLIN, Bull. Soc. Chim., 1960, p. 671 et 1201. — 1961, p. 1112, 1120, 1351 et 1404.
2. M. ROLIN et M. BERNARD, Bull. Soc. Chim. — 1962 — p. 423, 939.
3. G. RIBAUD, *Mesures des températures*; 1948, p. 98.
4. M. HANSEN et K. ANDERKOKURT, *Constitution of binary alloys*; Ed. New-York, Toronto, Londres, 1958.
5. E. M. LEVIN, H. F. Mac MURDIE et F. P. HALL, *Phases Diagrams for Ceramists*. The Amer. Ceram. Soc., 1956.
6. M. BLANDER, *Molten Salt Chemistry*; Interscience Publishers, 1964.
7. M.L.M. GAYLER, J. Iron Steel. Inst., 1933, 128, p. 293.
8. S.L. CARLILE, J.W. CHRISTIAN et W. HUME ROTHERY, J. Inst. Met. 1949, 76, p. 269.
9. R.J. TEITEL et R.M. COHEN, Trans. Amer. Inst. Min. Metall. Engrs., 1949, 185, p. 285.
10. I. ADCOCK, J. Iron Steel. Inst., 1931, 124, p. 99. — 1937, 135, p. 281.
11. C.H.L. JENKINS et M.L.V. GAYLER, Proc. Roy. Soc., 1930, A 129, p. 91.
12. S.L. CARLILE, J.W. CHRISTIAN et W. HUME ROTHERY, J. Inst. Met., 1949, 76, p. 169.
13. L. MULLER, Ann. Phys. Paris, 1930, 7, p. 9.
14. C.M. SCHRAMM, P. GORDON et A.P. KAUFMANN, Trans. Amer. Inst. Min. Metall. Engrs, 1950, 188, p. 195.
15. E.S. SHEPHERD et G.A. RANKIN, Z. anorg. Chem., 1910, 68, p. 370.
16. H. von WARTENBERG, H. LINDE et R. JUNG, Z. anorg. Chem., 1928, 176, p. 349-362.
17. H. WERTH, Z. anorg. Chem., 1930, 190, p. 178.
18. D.S. BELJANKIN, W.W. LAPIN et N.A. TOROPOV, *Die Physikalisch-chemischen System der silikat*. Technologie 2; Überarb. Aufl. Moscou Promstrofidat 1954.
19. H.T. GREENWAY, S.T.M. JOHNSTONE et M.K. Mac QUILLAN, J. Inst. Met. 1951-1952, 80, p. 109-114.
20. L.G. WYSNYL, Doctor's Thesis, Rutgers University, State University of New Jersey, New Brunswick, janvier 1955.
21. P.P. BUDNIKOV, S.G. TRESWJATSKI, Silikattechnik Dtsch, 1961, 12, p. 396.
22. W. HUME ROTHERY, J.W. CHRISTIAN et W.B. PEARSON, *Metallurgical Equilibrium Diagrams*; London, 1953, p. 82.
23. J.O'M BOCKRIS, J.L. WHITE, J.D. MACKENZIE, *Physico Chemical Measurements at High Temperature*; London, 1959, p. 47-61.
24. ROBERTS et MOREY, Rev. Sci. Inst., 1930, 1, p. 576.
25. STONE, EGAN et LEHR, J. Amer. Ceram. Soc., 1956, 39, p. 89.

26. BEERMAN, J. Amer. Ceram. Soc., 1956, 39, p. 47.
27. R. KIEFFER et F. BENESOVSKY, Metallurgia, 1958, 58, p. 119.
28. E.A. GULBAUSEN, K.F. ANDREW et F.A. BRASSART, J. Electrochem. Soc., 1963, 110, p. 952-959.
29. KITCHENER et BOCKRIS, Disc. Faraday Soc., 1948, 4, p. 91.
30. WHITE, Iron and Steel, London, 1956, 29, p. 147.
31. BOCKRIS, KITCHENER et DAVIES, Trans. Faraday Soc., 1952, 48, p. 538.
32. R.F. WALKER et S.G. BAUER, Rev. Sci. Instr., 1957, 28, p. 563.
33. E. BONNIER, Bull. Soc. Chim., 1956, 11-12, p. 1722.
34. H. FORESTIER et A. MANGIN, Bull. Soc. Chim., 1956, 89, p. 1201.
35. G. ARTHUR et J.H. PRIEST, J. Sci. Instr., 1961, 38, p. 80.
36. WRIGHT, High Temp. Technology, Ed. Campbell, Wiley New York, 1956, p. 92.
37. X. DUVAL, J. Chim. Phys., 1950, 47, p. 337.
38. J. NAGLE et R.F. STRICKLAND-CONSTABLE, *Carbon. Proceedings of the fifth Conference*, vol. I; Ed. Pergamon Press, 1962, p. 154-164.
39. J.R. WALLS et R.F. STRICKLAND-CONSTABLE, Carbon I, 1964, p. 333.
40. LOEWENSTEIN, Z. Anorg. Chem., 1926, 154, p. 173.
41. GARTLAND, Trans. Electrochem. Soc., 1945, 88, p. 121.
42. BURTON et MAYORCAS, J. Iron Steel Inst., 1951, 168, p. 151.
43. W. ROSENHAIN et E.A. COAD-PRYOR, Trans. Faraday Soc., 1919, 14, p. 264.
44. H.A. JOHANSEN et S. MAY, Rev. Sci. Instr., 1953, 24, 1147.
45. KROLL, SCHLECHTEN et YERKES, Trans. Electrochem. Soc., 1946, 89, p. 317. KROLL, Z. Metall., 1952, 43, p. 259.
46. W.D. BLAKELOCK et C.F. MACHIN, Engineer, 1953, 196, n° 5086, 84-11.
47. DAVIDSON et T.H. BURWOOD, Engineer, 1954, 177, p. 106-8.
48. Communication privée citée par (23).
49. Wm.C. ARSEM, Trans. Amer. Electrochem. Soc., 1906, 9, p. 153-172.
50. G. BUSCH, D. HULLINGER et V. WINKLER, Helv. Phys. Acta, 1954, 27, p. 74.
51. F. GRUZNICZKI, Metrol. App. Romin, 1960, 7, n° 4, p. 159.
52. W.J. KROLL et A.W. SCHLECHTEN, J. (and Trans) Electrochem. Soc., 1948, 93, p. 247.
53. P. JOHNSON, J. Amer. Ceram. Soc., 1958, 33, p. 168.
54. M.R. NADLER et C.P. KEMPFFER, Rev. Scien. Instr., 1961, 32, p. 43.
55. H.E. STRAUSS, Proceeding of the fifth Conf. on Carbon, Pergamon Press., Volume 2, p. 647-654, 1963.
56. Y. DOUCET, *Techniques modernes et applications de la cryométrie*; Ed. Dunod Paris, 1959.
57. THORN et WINSLOW, J. Chem. Phys., 1957, 26, p. 186.
58. TROY et STEVENS, G. Trans. A.S.M., 1950, 42, p. 1131.
59. C.T. SIMS, G.B. GAINES et R.I. JAFFER, Rev. Scien. Instr., 1959, 30, n° 2, p. 112.
60. J. LACHMAN, *Calibration of rhenium-molybdenum and rhenium-tungsten thermocouples to 3200° F.*, General Electric Aircraft Nuclear Propulsion Department Rept., D.C. 57-8-150 (août 1957).
61. R. JAFFEE et C. SIMS, *Effet of rhenium on fabrication and ductibility of molybdenum*, Aime Annual Meeting, New-York City, (1958) and Plansee Seminar (1958).
62. C.W. KANOLT, *Melting Points of Some Refractory Oxydes* (1914); Bur. Std. Bull., 2, p. 295-313.
63. S.J. SCHNEIDER, J. Amer. Ceram. Soc., 1963, 46, p. 354.

64. P.H. FOOTE, *Center of Gravity and Effective Wave Length of Transmission of Pyrometer Color Screens and extrapolation of high temperature scale*, Bur. Std. Bull., 1915-1916, 12, p. 483-501.
65. R.F. WALKER, Nat. Bur. Std. Washington, cité par Rev. hautes temp. et Refrac., 1964, 1, p. 173.
66. Alvin GLASSNER, Argonne National Laboratory rapport ANL 5750 Atomic Energy Commission USA.
67. FISCHER et ABENDROTH, Z. anorg. Allg. Chem., 1961, 308, p. 98.
68. E. ZINTL et MORAVIETZ, Z. anorg. Allg. Chem., 1938, 236, p. 372.
69. L. DE PABLO GALAN et W.R. FOSTER, J. Amer. Ceram. Soc., 1959, 42, 10, p. 491.
70. R.R. RIDWAY, A.A. KLEIN et W.O. LEARY, Trans. Electrochem. Soc., 1963, 70, p. 71.
71. W.L. BRAGG, C. GOTTFRIED et J. WEST, Ceram. Abstracts, 1931, 10, p. 601.
72. C.A. BEEVERS et S. BROHULT, Z. Krist. 1936, 95, p. 472 ; Ceram Abstracts, 1937, 16, 8, p. 259.
C.A. BEEVERS et M.A.S. ROSS, Z. Krist., 1936, 97, p. 59, Ceram. Abstracts 1938, 17, 1, p. 42.
73. R.S. ROTH et S. HASKO, J. Amer. Ceram. Soc., 1958, 41, p. 146.
74. V. ADELSKOLD, Arkiv Kemi. Minerali. Geolog. 1939, 29, p. 124.
75. N.A. TOROPOV et M.M. STUKALOVA, C.R. Doklady Akad. Nauk SSSR, 1939, 24, n° 5.
76. J. THERY et D. BRIANÇON (4 avril 1962), C.R. Acad. Sci. 254, 15, p. 2782.
77. J. THERY et D. BRIANÇON, Rev. Hautes Temp. et Refract., 1964, 1, p. 221.
78. RANKIN et WRIGHT, J. Amer. Sci., 1915, 39, p. 1-79.
79. H. Von WARTENBERG, H.J. REUSCH et E. SARAN, Z. anorg. u. allg. Chem., 1937, 234, p. 1-16.
80. B. TAVASCI, Tonindustrie-Zeitung, 1937, 61, p. 717 et 729.
81. K. LAGERQVIST, S. WALLMARK et A. WESTGREN, Z. anorg. allg. Chem., 1937, 234, p. 1-16.
82. J.R. GOLDSMITH, J. Geol., 1948, 56, n° 1.
83. N.E. FILONENKO, Doklady Akad. Nauk (URSS), 1945, 48, p. 6. — 1939, 64, p. 529.
N.E. FILONENKO et I. V. LAUROV, J. Applied. Chem. URSS, 1950, 23, p. 1940.
84. C. GORIA et A. BURDESE, Ricerca Sc., 1951, 21, p. 1613.
85. N. TOROPOV et M.M. STUKALOVA, C.R. Acad. Sci. URSS, 1940, 27, p. 974.
86. NARAY et SZABO, Structure Reports, 1947, 1-4, p. 55.
87. GELLER et BALA, Acta Cryst., 1956, 9, p. 1019.
88. JONKER et VANSANTEN, Structure Reports, 1950, 111, p. 254.
89. H. Von WARTENBERG et H.J. REUSCH, Z. Anorg. u. Allg. Chem., 192, 207, p. 1-19.
90. J. THERY, BRIANÇON et R. COLLONGUES, C.R. Acad. Sci. 1961, 252, p. 1475.
91. L.T. BROWNMILLER et R. H. BOGUE, Amer. J. Sci., 1932, (V), 32, p. 501.
92. J.H.D. DONNAY et G. DONNAY, *Cristal Data Determinative Tables*. Publié par Am. Cristal. Ass. (1^{er} avril 1963).

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION	9
--------------------	---

PREMIERE PARTIE

CHAPITRE PREMIER

I. Analyse des conditions à réaliser pour l'obtention d'un liquidus au degré près par la méthode des courbes de refroidissement	11
II. Etat actuel de la détermination des diagrammes au-dessus de 1100° C	14

CHAPITRE II. — ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

I. Chauffage par induction	18
II. Chauffage par résistance	19
III. Conclusion	23

DEUXIEME PARTIE

CHAPITRE III. — LES ÉLÉMENTS DE BASE : CREUSETS, PROTÈGE-COUPLE, SPIRALES D'AGITATION, PERLES BIFILAIRES DE PROTECTION DU PROTÈGE-COUPLE	25
--	----

I. Fabrication des creusets de molybdène	26
II. Fabrication du protège-couple	29
III. Spirale d'agitation	29
IV. Perles bifilaires de protection du thermocouple	29

CHAPITRE V. — RÉALISATION DE L'APPAREILLAGE
ET MODE OPÉRATOIRE

I. Enveloppe du four	37
II. Ecrans	39
III. La résistance de chauffage	39
IV. Le transformateur d'alimentation	39
V. Le groupe de pompage	40
VI. Circuit de refroidissement	40
VII. Etude des performances du four	40
VIII. Système de suspension du creuset et système d'agitation..	42
IX. Mode opératoire.	44

TROISIEME PARTIE

CHAPITRE VI. — LE COUPLE THERMOÉLECTRIQUE 49

I. Différents thermocouples utilisables au-dessus de 1600° C	50
a) Couple tungstène-graphite	50
b) Couple carbure de bore-graphite	50
c) Couple carbure de silicium-graphite	51
d) Couple construit avec deux échantillons de structure différente d'un même élément chimique	51
e) Couple tungstène-molybdène	52
f) Couple tungstène-rhénium	53
II. Etalonnage du couple	54
a) Préparation des produits	55
b) Etalonnage des différents couples	55
c) Discussion des valeurs de point de fusion adoptées comme points fixes d'étalonnage	57

QUATRIEME PARTIE

CHAPITRE VII. — APPLICATIONS DE LA DÉTERMINATION DES DIAGRAMMES BINAIRES 59

- I. Etude thermodynamique de la compatibilité du molybdène et de l'alumine, de la chaux, de l'oxyde de lanthane et de l'oxyde de sodium 60
- II. Bibliographie relative aux diagrammes alumine-aluminate de sodium, alumine-aluminate de calcium, alumine-aluminate de lanthane 63

CHAPITRE VIII. — DÉTERMINATION DES LIQUIDUS

- I. Choix et préparations des produits..... 68
- II. Etude du diagramme alumine-aluminate de sodium..... 69
- III. Etude du diagramme alumine-aluminate de calcium et alumine-aluminate de lanthane 72

CHAPITRE IX. — DESCRIPTION DES LIQUIDUS DES SYSTÈMES

- I. Diagramme alumine-luminate de sodium 74
- II. Diagramme alumine-aluminate de calcium 75
- III. Diagramme alumine-aluminate de lanthane 78

CHAPITRE X. — DISCUSSION DES RÉSULTATS

- I. Le diagramme alumine-aluminate de sodium 79
- II. Le diagramme alumine-aluminate de calcium 80
- III. Le diagramme alumine-aluminate de lanthane 81

CONCLUSION GÉNÉRALE 83

BIBLIOGRAPHIE 85

DEUXIEME THESE

Propositions données par la Faculté :

L'ENTROPIE DE FUSION DES SELS ET DES OXYDES

Vu :

Les membres du Jury :

MM. M. PRETIRE
C. EYRAUD
M. ROLIN
F. DAVOINE

VU ET APPROUVÉ :

Le Doyen de la Faculté des Sciences,
Jean BRACONNIER

VU ET APPROUVÉ LE PERMIS D'IMPRIMER

Lyon, le 2 avril 1965

Le Recteur,
Président du Conseil de l'Université
P. LOUIS

Imp. AUDIN — LYON

AUDIN, LYON